

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Obor 31 - 12 - 8

Technologie textilu a oděvnictví

Zaměření: Textilní materiálové inženýrství

Katedra textilních materiálů

POVRCHOVÉ ÚPRAVY UHLÍKOVÝCH VLÁKEN

SURFACE TREATMENT OF CARBON FIBRES

Zlata Ambrožová

KTM - 385

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jiří Grégr

Konzultant: Ing. Vladimír Kovačič

Rozsah práce a příloh:

Počet stran:	61
Počet příloh:	4
Počet tabulek:	11
Počet obrázků:	57
Počet grafů:	4
Počet vzorců:	12

V Liberci dne: 6.1. 2003

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá povrchovými úpravami uhlíkových vláken. Cílem práce bylo vyzkoušet nejméně šest typů povrchových úprav vysokomodulových uhlíkových vláken a porovnat jejich vliv na základní vlastnosti uhlíkových vláken. Úvod je věnován významu uhlíkových vláken. V experimentu byla použita uhlíková vlákna Tenax IMS 5131. Bylo provedeno sedm typů povrchových úprav plus čištění vláken. Poté byly hodnoceny povrchy opravených uhlíkových vláken pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Změna pevnosti byla hodnocena na základě smyčkového testu. K posouzení změny smáčivosti bylo využito programu Lucia G. V poslední části práce jsou uvedeny výsledky, zhodnocení a diskuze provedeného experimentu. Na závěr diplomové práce je také uvedena použitá literatura a přílohy.

ANNOTATION

This thesis dealing with surface treatment of carbon fibres. Goal of work was traied up six types of surface treatments of high modulus carbon fibres and compared with their influence to basic properties of carbon fibres. The introduction is dedicated to impotance of carbon fibres. For purpose of experiment were used carbon fibres type symbol Tenax IMS 5131. There was seven types of surface treatments of carbon fibres and cleaning. With that were surface of emendatory of carbon fibres rated by scanning electron microscopy. Turning of tenacity was rated by the base of loop test. For arbitration of turning of wettability was used software analyser Lucia G. In the last part are presented results, evalution and discussion of the experiment. At the close of work are publicated used letters and supplement.

Prohlášení:

Mistopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci dne 20.12. 2002

Zlata Ambrožová

Poděkování:

Ráda bych tímto poděkovala vedoucímu diplomové práce panu Ing. Jiřímu Grégrovi za cenné rady, připomínky a podporu, jež mi poskytl při zpracování diplomové práce. Také panu Ing. Vladimíru Kovačičovi, Ing. Janě Grabmüllerové a Ing. Jitce Rubnerové za pomoc při řešení experimentálních problémů. V neposlední řadě i laborantkám chemické laboratoře na katedře chemie.

OBSAH

1	ÚVOD.....	8
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1	VÝZNAM UHLÍKOVÝCH VLÁKEN	9
2.1.1	<i>Materiál uhlík</i>	9
2.1.2	<i>Výjimečný materiál</i>	9
2.1.3	<i>Oblasti použití uhlíkových vláken a jejich kompozitů</i>	10
2.2	VÝROBA UHLÍKOVÝCH VLÁKEN	11
2.2.1	<i>Co je uhlíkové vlákno?</i>	11
2.2.2	<i>Historie výroby uhlíkových vláken</i>	12
2.2.3	<i>Rozdělení uhlíkových vláken.....</i>	12
2.2.4	<i>Prekurzory pro uhlíková vlákna</i>	13
2.2.5	<i>Příprava uhlíkových vláken</i>	14
2.3	POVRCHOVÉ VLASTNOSTI UHLÍKOVÝCH VLÁKEN.....	18
2.3.1	<i>Tvary průřezu uhlíkových vláken.....</i>	18
2.3.2	<i>Rozměry uhlíkových vláken</i>	19
2.3.3	<i>Měrný povrch uhlíkových vláken.....</i>	19
2.3.4	<i>Mikropórovitost uhlíkových vláken</i>	19
2.3.5	<i>Struktura povrchu uhlíkových vláken</i>	19
2.3.6	<i>Zastoupení atomů prvků na povrchu uhlíkových vláken</i>	20
2.3.7	<i>Funkční skupiny na povrchu uhlíkových vláken</i>	21
2.3.8	<i>Fyzikálně chemický charakter povrchu uhlíkových vláken</i>	21
	<i>Povrchové napětí a povrchová energie:</i>	21
	<i>Youngova rovnice:</i>	23
2.3.9	<i>Adheze mezi vlákny a pojivem</i>	23
2.4	POVRCHOVÉ ÚPRAVY UHLÍKOVÝCH VLÁKEN CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.	
2.4.1	<i>Zvýšení povrchové energie</i>	24
2.4.2	<i>Sizing</i>	25
2.4.3	<i>Zlepšení spojení vláken a matrice</i>	25
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	27
3.1	ÚVOD	27
3.2	CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH VLÁKEN	27
3.3	POSTUPY ZKOUŠENÝCH POVRCHOVÝCH ÚPRAV	28
3.3.1	<i>Odstranění lubrikace</i>	28
3.3.2	<i>Oxidace na vzduchu.....</i>	29
3.3.3	<i>Oxidace elektrolytická</i>	30
3.3.4	<i>Bezprůdové pokovování.....</i>	31
3.3.5	<i>Elektrolytické pokovování.....</i>	33
3.3.6	<i>Elektrolytická polymerace</i>	35
3.3.7	<i>Polymery z roztoku</i>	35
3.3.8	<i>Plazma</i>	36
3.4	POUŽITÉ HODNOTÍCÍ EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKY	37
3.4.1	<i>Rastrovací elektronový mikroskop VEGA</i>	37
3.4.2	<i>Obrazový analyzátor LUCIA G.....</i>	39

3.4.3	<i>Lanametr MP3</i>	42
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	44
4.1	VZHLEDOVÉ ZMĚNY POVRCHU UHLÍKOVÝCH VLÁKEN	44
4.2	ZMĚNA PEVNOSTI UPRAVENÝCH UHLÍKOVÝCH VLÁKEN	49
4.3	ZMĚNA SMÁČIVOSTI UPRAVENÝCH UHLÍKOVÝCH VLÁKEN.....	53
5	ZÁVĚR	56
6	LITERATURA	58
7	PŘÍLOHY	60

1 ÚVOD

Co nám může nabídnout současný rozvoj materiálového inženýrství? Je to schopnost kombinace technologického pokroku při výrobě spolu se zlepšováním vlastností materiálu?

Uhlíku rozhodně přitažlivé vlastnosti nechybějí, stejně jako uhlíkovým vláknům. Mají velmi nízkou hustotu, vynikají vysokou pevností, vysokými moduly, snášejí vysoké teploty, jsou antikorozní, elektricky a tepelně vodivá a chemicky odolná.

Uhlíková vlákna a uhlíkové textilie nabývají pro své vlastnosti, uplatňovat se za extrémních mechanických a tepelných podmínek, i pro své elektrické vlastnosti stále většího významu. Aplikují se jako výztuž v kompozitech pro letecký, automobilový, sportovní a další průmysl. Důležitou vlastností při vytváření uhlíkových kompozitů je adheze uhlíkových vláken k matrici. A právě adheze velkou měrou souvisí s povrchem vláken. Zajišťuje se nejrůznějšími povrchovými úpravami, jejichž účelem je vytvořit na povrchu uhlíkových vláken různé vazebné skupiny, aby mohlo dojít k chemickým vazbám mezi vlákny a povrchem.

Povrchové úpravy nás mohou dovést ke skutečným kompozitům, kterými budou nové špičkové materiály se specifickými charakteristikami a s nepředvídanými možnostmi použití. Avšak fenomény, ke kterým dochází při povrchové úpravě jsou velmi složité a nejednoznačně popsány.

Cílem diplomové práce tedy bylo vyzkoušet několik typů povrchových úprav a ty, u kterých tomu bylo možné, je na takto upravených vláknech hodnotit.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 VÝZNAM UHLÍKOVÝCH VLÁKEN

2.1.1 Materiál uhlík

Proč moderní slovníky používají jednotné číslo pro tak výjimečný materiál? Chtějí nám zdůraznit, že přes všestranný charakter jsou uhlíkové materiály složeny pouze z jediného prvku?

Velkou proměnlivost vlastností uhlíkových materiálů nelze odvodit, jako v případě kovů, příměsemi nebo složením slitin. Prvek uhlík zůstává jedinou složkou uhlíkových materiálů a pouze rozmanitost jeho struktury a textury určuje velmi širokou proměnlivost jejich vlastností.

Proč ale nepoužít číslo množné? Vždyť žádný jiný materiál se v pevném stavu nevyskytuje v tolika různých tvarech a texturách; od bloků keramiky k vláknům, od pružného grafitu ke skelnému uhlíku atd..

Uhlík byl znám jako látka již v pravěku. Denně se tehdejší život setkával např. s dřevěným uhlím a sazemí. Avšak jako prvek je znám až od druhé poloviny osmnáctého století. Mezinárodně je uhlík označován pojmem *carbon*, jenž je odvozen od latinského *carbo*, čímž Římané označovali dřevěné uhlí.

V přírodě se uhlík vyskytuje ve velkém měřítku, ale na Zemi se vyskytuje jen ve dvou přírodních formách, jako grafit a diamant v podobě minerálů. Elementární uhlík byl dokázán také ve vesmíru: na Slunci, hvězdách, kometách a v atmosféře planet [1,2].

2.1.2 Výjimečný materiál

Jedinečné vlastnosti uhlíkových materiálů jsou příčinou jejich nenahraditelnosti, neboť žádný jiný materiál neodolává teplotám nad 2000 °C, aniž by se jeho mechanické vlastnosti nezhoršovaly. V případě uhlíku dochází naopak až od teplot nad 2500 °C ke zlepšování mechanické odolnosti.

Uhlík zahrnuje vlastnosti ostatních materiálů (někdy až paradoxně), je vodič jako kovy, ale může být izolátorem jako keramika. Propustný jako keramika, může být jindy nepropustný jako sklo. Ačkoli má mazací vlastnosti může být mechanicky odolnější než kovy, může lépe odolávat teplotnímu šoku než keramika. Sám umožňuje výrobu kompozitních materiálů (zesílení uhlíkové matrice uhlíkovými vlákny) a může být užíván,

podobně jako textilie, ve formě tkaniny. Může být vyráběn ve tvaru bloků o jednotkové hmotnosti několik tun, jako vlákno o průměru několika mikrometrů, anebo jako ohebné pásy o tloušťce několika desetin milimetru.

Jeho vlastnosti lze modifikovat v souvislosti s širokým rozsahem podmínek výroby, což nám umožňuje přizpůsobit materiál specifickým požadavkům v daném oboru použití. Uhlíkové materiály jsou užívány prakticky ve všech průmyslových odvětvích a pro mnohá z nich jsou zcela nezbytnými. Je zároveň biomateriálem užívaným v medicíně [1].

2.1.3 Oblasti použití uhlíkových vláken a jejich kompozitů

Použití uhlíkových vláken samostatně je vyjimečné, neboť nechráněná vlákna se snadno poškozují a tím ztrácejí své vynikající vlastnosti. V poslední době bylo použito uhlíkových vláken jako topných prvků. Byly však proti poškození chráněny sklovými vlákny a silikonovými bužírkami. Ve většině se však používá uhlíkových vláken ke konstrukci kompozitů o vysoké kvalitě s vysokými nároky na mechanické a tepelné vlastnosti.

Letectví a kosmonautika: konstrukce satelitů vesmírných lodí, konstrukční prvky trupů letadel, výztuhy, pohyblivé části, palubní mechanismy, potahy, sedačky, trysky raket, lopatky motorů, vrtule, tlakové nádoby na palivo, radarová technika atd.

Pozemní doprava: karoserie a výztuhy závodních automobilů, listy per, tyče náhonů, ojnice, písní čepy, součásti brzd a brzdového obložení, těsnící součásti atd. (cenové relace jsou nepříznivé pro širší použití)

Vodní doprava: výztuhy, žebra, stožáry a další prvky stavby lodí nákladních, dopravních a sportovních (výborná odolnost uhlíkových kompozitů vůči mořské vodě)

Strojírenství: projektují se rychle rotující součásti, součástky s vratným pohybem, textilní stroje, kompresory, odstředivky, paže robotů, měrky a standardy pro opracování, kluzné součásti, ozubená kola, ložiska atp.

Energetický průmysl: turbíny a listy větrných elektráren, sběrače elektrického proudu, nosiče solárních článků, speciální baterie a články, elektrody, stínění elektromagnetického pole, tepelné stínění

Lékařství: umělé kosti, šlachy, protetika (vynikající biologická snášenlivost živé tkáně s uhlíkovými vlákny), rentgenová lůžka, rentgenové tomografy (výborná propustnost rentgenových paprsků), speciální snímací elektrody atd.

Chemický průmysl: korozivzdorné nádoby, tanky, těsnění, trubky, možnost ohřevu korozivních médií, odstraňování statické elektřiny ze sklolaminátových konstrukcí, nádob a potrubí, korozivzdorná tepelná izolace, filtry atp.

Stavebnictví: antistatické podlahoviny, v Japonsku byly tyto materiály použity pro stavbu mostů a byl postaven 37-podlažní dům z betonu vyztuženého cca 4% uhlíkových vláken

Textilní průmysl: použití ke konstrukci namáhaných rámců, třecích a brzdících prvků s vysokou životností

Spotřební průmysl: špičkové sportovní nářadí – tenisové rakety, badmintonové rakety, stolnětenisové pálky, rybářské pruty, golfové hole, výztuhy pádel a vesel, lyže, lyžařské hole, rámy závodních kol, výztuhy hokejek, helmy závodníků, modelářství; hudební nástroje, zvuková a gramofonová technika, antény, fotografické stativy a mnoho dalších [1,2,8].

2.2 VÝROBA UHLÍKOVÝCH VLÁKEN

2.2.1 Co je uhlíkové vlákno?

Uhlíková vlákna nemohou být vyráběna stejným způsobem jako vlákna kovová, skelná, křemenná nebo vlákna z polymerů, vzhledem k tomu, že uhlík netaje, není tažný a je dokonale odolný vůči rozpouštědlům.

Jako ostatní uhlíkové materiály jsou i uhlíková vlákna výsledkem kontrolované pyrolýzy organických *prekurzorů*. Prekurzor sám o sobě musí být ve formě vlákna. Karbonizace, je-li prováděna na netajícím prekurzoru (nebo na prekurzoru za tímto účelem upraveném), uchovává jeho tvar. To umožňuje získávat nejenom vlákna, ale z vláken také látky nebo uhlíkové plsti anebo textilie. Tkaniny, plsti a izotropní vlákna, získaná tímto způsobem mají jen průměrné mechanické vlastnosti, avšak nacházejí již řadu použití. Přesto se v běžné mluvě označení „uhlíková vlákna“ vztahuje na vlákna s vysokými mechanickými parametry, jejich odolnost překračuje odolnost nejlepších ocelí a jejich výhodou je čtyřikrát nižší hustota.

Vlákna jsou k dispozici na cívkách s vlákny o délce několika set metrů. Každý svazek je složen z 1000 až 10000 filamentů (vláken) o průměru 5 – 12 mikrometrů, tedy mnohem tenčích než lidský vlas [1,2,8].

2.2.2 Historie výroby uhlíkových vláken

První uhlíková vlákna byla bezpochyby vlákna vyrobená Edisonem na konci 19. století pro žárovky. Edison karbonizoval bavlněné nitě nebo tenká bambusová vlákna. O osmdesát let později, v 50. letech 20. století, byla započata výroba uhlíkových vláken ze syntetického hedvábí (rayonu) a výroba látek a plstí pro tepelnou izolaci za vysokých teplot.

V roce 1959 byla firmou *Union Carbide* vyrobena první vlákna s výraznými mechanickými vlastnostmi (prokázala možnost zvýšení modulu plasticity dloužením vláken za velmi vysokých teplot). Od této chvíle šel pokrok nezadržitelně kupředu.

- v roce 1961 vyrobil dr. Shindo z Japonska první vysokomodulová vlákna z výchozí suroviny PAN vláken v laboratoři,
- v roce 1964 britský *Royal Aircraft Establishment* uvádí techniku výroby uhlíkových vláken s velmi vysokými charakteristikami z polyakrylonitrilu (PAN), průběžně pokračují výzkumy v *Air Force Materials Laboratory* v USA,
- v roce 1965 zkoumá dr. Otani možnost výroby vláken z výchozích smol,
- na počátku 70. let minulého století je zahájena průmyslová výroba uhlíkových vláken s velmi vysokými charakteristikami z polyakrylonitrilu (PAN),
- během 70. let se uhlíková vlákna ukáží jako hlavní materiál pro vyztužování kompozitů s vysokými charakteristikami (kosmický výzkum),
- ve druhé polovině 70. let je zahájena výroba uhlíkových vláken s vysokým modulem pružnosti na bázi smol a v roce 1977 *Union Carbide* patentuje výrobu vláken z mezofázových smol,
- v současné době je z polyakrylonitrilu, nebo ze smol vyráběno ročně několik tisíc tun uhlíkových vláken s vysokými charakteristikami (v roce 1990 se výroba blížila 7000 tunám) [1,2,8,23].

2.2.3 Rozdělení uhlíkových vláken

Vlákna dělíme podle podílu uhlíku ve vlákně a podle způsobu tepelného zpracování na:

karbonizovaná – karbonizace probíhá při teplotě od 1000 - 4000 °C, vlákna obsahují 91 – 95 % uhlíku,

grafitová – grafitizace probíhá při teplotě od 2 000 - 3 000 °C, vlákna obsahují nad 99 % uhlíku.

Dále dělíme uhlíková vlákna dle mechanických vlastností na:

vysokopevná karbonová vlákna (HT) – vyrábějí se převážně z PAN prekurzoru. Jejich parametry se pohybují v těchto rozmezích: pevnost 4 – 7 GPa, modul pružnosti 200 – 300 GPa. Mají nejširší možnosti použití,

vysokomodulová grafitová vlákna (HM) – vyrábějí se z PAN prekurzoru a mezofázových smol. Jejich parametry se pohybují v těchto rozmezích: pevnost 1,7 – 3,9 GPa, modul pružnosti 300 – 800 GPa,

vlákna se středním modulem (IM) - vyrábějí se z PAN prekurzoru. Jejich pevnost je 5,5 GPa, modul pružnosti 300 GPa,

nízkomodulová vlákna (LM) – jsou nejlevnějším typem vláken. Vyrábí se z izotropních smol, používají se hlavně jako izolace a těsnění [8,9,26].

2.2.4 Prekurzory pro uhlíková vlákna

Počáteční surovina musí splňovat tyto podmínky:

- ✓ v průběhu karbonizace se nesmí tavit, protože by ztratila vláknitý charakter a vytvořila by se monolitická hmota,
- ✓ musí mít vysoké procento uhlíkového zbytku, protože získání uhlíkových vláken z vláken organických je provázeno velkými energetickými ztrátami,
- ✓ musí se dát přeměnit na vlákno s vysokými fyzikálně mechanickými parametry.

Výchozími materiály (tzv. prekurzory) jsou:

Viskózní hedvábí – patří mezi historicky nejstarší. V současné době se již běžně nevyrábějí.

Polyakrylonitrilová vlákna (PAN) – patří mezi nejpoužívanější surovinu. Většina uhlíkových vláken se dnes vyrábí právě z dloužených PAN vláken v podobě kabelu. Zaujímají největší oběh výroby na trhu.

Smoly (pryskyřice) – v posledních letech roste podíl uhlíkových vláken vyráběných ze smol různého původu a chemického složení. Používají se především smoly zbylé po destilaci černého uhlí a ropy. Špičková vlákna poskytují pouze smoly s kapalnými krystaly tzv. mezofázové smoly. Tato vlákna mají průměrné mechanické vlastnosti, což je způsobeno existencí dutin nebo částicových vměšků v tavenině, ale jejich trh je významější ve srovnání s trhem s vlákny na bázi PAN.

Vlákna vzniklá růstem z plynné fáze – vznikají uhlíková vlákna strukturou blízká uhlíkovým (grafitovým) whiskerům [1,7,8,26].

2.2.5 Příprava uhlíkových vláken

Výroba vláken z viskózného hedvábí:

Základní chemické reakce pyrolýzy celulózy probíhají při teplotě 350 – 400 °C za současných ztrát materiálu a tvorby základních předstruktur uhlíkového skeletu. Následující karbonizační reakce při teplotě 900 – 1500 °C obohacují výsledný materiál uhlíkem. Tento proces se dokončuje při teplotách 2600 – 2800 °C, kdy obsah uhlíku ve výsledném produktu dosáhne 90 – 98 % za současné grafitizace. Tento postup je běžný pro přípravu nízkomodulových tzv. LM uhlíkových vláken. Dloužení uhlíkových vláken zajišťující vysoký stupeň orientace ve vláknech následuje až po ukončení karbonizace a grafitizace [3,8,26].

Výroba izotropních vláken na bázi smol:

Technologie byla vypracována v Japonsku v průběhu 70. let paralelně s výrobou vláken na bázi PAN. Zvlákňování těchto vláken probíhá v kapalně-krytalickém stavu. Vlákna jsou získávána zvlákňováním smoly (bez předchozí specifické úpravy smoly) v proudu teplého vzduchu. Takto prováděná oxidace způsobuje jejich netavitelnost, což umožňuje jejich karbonizaci, aniž by došlo k deformaci nebo koalescenci mezi vlákny. Efektivnost tohoto způsobu je zajištěna řádově nižší cenou výchozího materiálu [1,8,26].



Obr. 2.2.1. Pec na výrobu uhlíkových vláken na bázi smol [34].

Výroba uhlíkových vláken z plynné fáze:

Tato výroba je založena na katalytickém účinku malých částic obsahujících železo o průměru kolem 15 nm. Jestliže jsou tyto částice obtékány směsí uhlovodíků v plynném stavu za teploty 1000 °C dochází na částicích k růstu uhlíkových vláken [8].

Výroba uhlíkových vláken na bázi PAN:

Nejrozšířenější technologií výroby uhlíkových vláken je výroba z PAN (polyakrylonitrilu). Jejich základem mohou být textilní akrylová vlákna (ORLON atd.), ale většinou je prekurzorové vlákno vyráběno v průběhu speciální výroby z polymeru (nebo kopolymeru), jehož opakující se vzorec je:



Příprava uhlíkových vláken se skládá z několika fází. Každé této fázi odpovídají různé doby a teploty odpovídající danému stavu.

1] Zvlákňování

Provádí se suchým nebo mokřým způsobem z polárních organických rozpouštědel nebo solných roztoků. Polymer (nebo kopolymer) v roztoku je tlačěn přes trysku, která může být složena z 1000 až 300 000 otvorů o průměru několika desetin milimetru. Suché zvlákňování není úplně vhodné, neboť dává poměrně velké rozdíly ve struktuře povrchu a vnitřku vlákna. Při zvlákňování je nutná maximální čistota prostředí, provádí se také velmi jemná filtrace roztoků a plynů. Po promytí vláken následuje důležitá operace a to *vytahování* v atmosféře vodní páry. Je to operace, která umožňuje získání maximální orientace lamel ve směru osy vlákna. Proces srážení usnadňuje získání vysoké trhací pevnosti a proces odpaření rozpouštědla vede ke vzniku vláken s vysokým modulem elasticity. Koagulace polymeru musí probíhat rovnoměrněji a pomaleji než pro běžná textilní vlákna a stupeň dloužení je také obvykle vyšší. Nitě o 3000 – 12 000 vláčkách a průměru asi deseti mikrometrů jsou navinuty na cívkách, knoty (označení pro kontinuální svazek vláken) sestávající se z 40 000 – 300 000 vláček jsou jednoduše svinuty v krabicích [2,8,10,24,26].

2] Stabilizace

Tato operace převede prekurzor na vlákno s termálně stabilní strukturou (tzn. netavitelné), které lze karbonizovat s dostatečným výnosem uhlíku a bez poškození vlákna.

Stabilizace probíhá ve vzduchu při teplotách 200 – 300 °C. Kyslíkové můstky zajistí vazbu mezi řetězci, stabilizují strukturu a zamezí pozdějšímu měknutí. K vazbě kyslíku dochází při teplotě 220 °C. Proces je třeba provádět opatrně, průběžně kontrolovat odvod tepla tak, aby se předešlo přehřátí, které by mohlo způsobit rozběh spontánních rozkladných exotermních reakcí (slepení vláken mezi sebou atd.). Dále je nutné ohřev PAN provádět pod mechanickým napětím (tahem), aby se zabránilo smrštění vláken (PAN nad teplotou skelného přechodu $T_g = 70$ °C měkne a smršťuje se). Nezbytná doba stabilizace je asi dvě hodiny. Stabilizovaný produkt je černý a podobá se textilnímu vláknu, lze ho snadno ohýbat. Odolává plameni (lze jej použít jako náhrada azbestu). Z fyzikálních vlastností se kromě barvy mění hustota (zvyšuje se), mechanické vlastnosti se mění díky změně struktury především snižováním tažnosti do přetržení, což je doprovázeno snížením i pevnosti v tahu. Struktura termoplastických PAN vláken se mění v trojrozměrnou zesítenou strukturu [2,8,10,24,26].

3] Karbonizace

Stabilizovaná vlákna jsou pyrolyzována v inertní atmosféře, zajištěné cirkulací dusíku, aby nedošlo k poškození vláken oxidací. Během pyrolýzy dochází dále ke kondenzaci a cyklizaci. Při zahřívání vlákna nad 270 °C dochází k odštěpování malých jednoduchých molekul (H_2O , HCN , CO , CO_2 , H_2 , NH_3) a vzájemnému spojování žebříčkovitých polymerů a vytváření polykondenzovaných aromatických makromolekul. Ty se postupně rovnají tak, aby vytvořily základ grafické struktury. Uvolněné těkavé sloučeniny jsou toxické a je nutné je likvidovat hned po výstupu z pece, a to obvykle spalováním na oxid uhličitý, dusík a vodní páru. Karbonizace probíhá do teplot 1100 – 1400 °C nebo ještě vyšších. Avšak pro získání vláken s vysokou odolností nepřesahují teploty 1400 °C (nad tuto teplotu se již odolnost nezvyšuje). Díky strukturálním změnám ve vláknech se podstatně mění všechny fyzikální i mechanické vlastnosti vlákna [2,8,10,24,26].

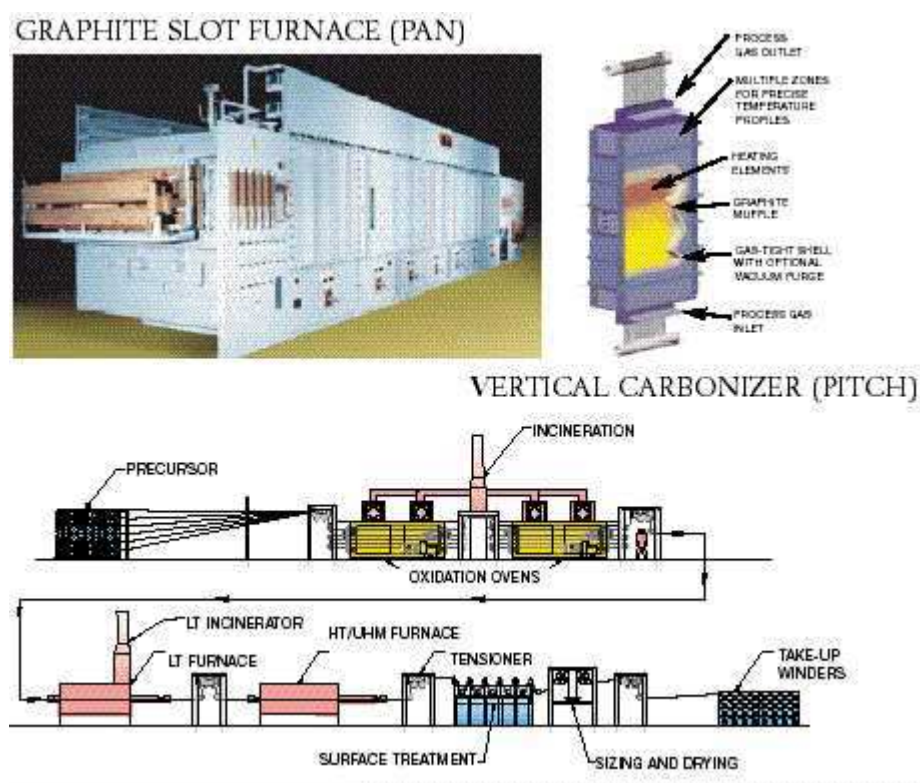
4] Grafitizace

Při zahřívání karbonizovaných vláken na teploty 1400 – 2000 °C dochází k odštěpování posledních atomů dusíku vázaných ve vznikající grafické struktuře vlákna. Výsledkem je zlepšení modulu pružnosti, jelikož nad teplotou 2000 °C získávají uhlíková vlákna poněkud plastický charakter, může tedy v nich docházet ke zvětšování krystalických celků a změně jejich orientace. Působením vnějšího napětí (tahu) na vlákna

dojde ke zvýšení orientace jejich vnitřní struktury, a tím ke zvýšení anizotropie mechanických, tepelných a elektrických vlastností. Tento efekt se zvyšuje s teplotou. Vše probíhá v dusíkové nebo argonové atmosféře v indukčně vyhřívaných pecích. Praktické provedení je velmi citlivé na čistotu vysokoteplotního prostředí. Tímto způsobem lze dosáhnout nejvyšších hodnot modulu pružnosti [2,8,10,24,26].

5] Povrchová úprava

Povrchové vlastnosti uhlíkových vláken budou podrobně popsány v oddíle 2.3, jelikož jejich charakteristika je velmi rozsáhlá a složitá.



Obr. 2.2.2. Pec na výrobu uhlíkových vláken, schéma výroby uhlíkových vláken [34].

Požadovaná kvalita vláken závisí na výchozím prekurzoru a technologii zpracování. O budoucích vlastnostech uhlíkových vláken bude tedy rozhodovat: 1. výchozí stav prekurzoru, 2. tepelný režim zpracování a 3. tahové napětí používané při tepelném zpracování vláken. Na těchto faktorech závisí pochopitelně i rovnoměrnost uhlíkových vláken a reprodukovatelnost jejich vlastností. S rostoucím podílem grafitových rovin či bloků a stupněm jejich orientace roste modul v tahu, s rostoucím zaplněním a hustotou roste modul pružnosti v tahu a pevnost uhlíkových vláken. [8].

2.3 POVRCHOVÉ VLASTNOSTI UHLÍKOVÝCH VLÁKEN

Povrchové vlastnosti uhlíkových vláken určují adhezi mezi vlákny a pojivem v kompozitech. Ovlivňují tedy přenos mechanické pevnosti a tuhosti vláken do kompozitů. Kromě vlastního kontaktu vlákna a pojiva je důležité uvažovat o celé řadě aspektů, které mohou rušit rozhraní mezi vlákny a pojivem.

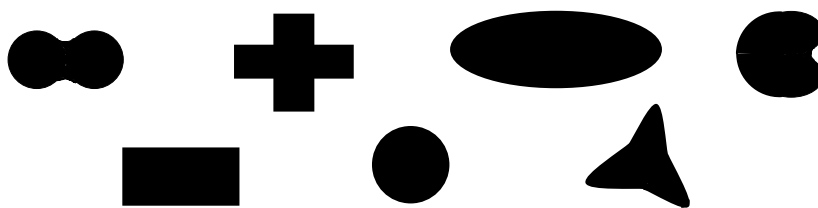
Rozdílné povrchové vlastnosti vláken jsou dány jejich podstatou, t.j. původem, chemickým složením, nadmolekulární strukturou, tvarem apod.. Mohou však být také ovlivňovány dodatečně vnějšími účinky [32].

K důkladnému studiu povrchu lze volit postup od makropohledu směrem k hodnocení v mikroměřítku. Nejprve je vhodné stanovit tvarové vlastnosti povrchu, jeho velikost, uspořádání stavebních částic, přítomnost nečistot a dalších heterogenit. Fyzikální a fyzikálně chemické vlastnosti povrchu látek jsou prezentované povrchovou energií, která je stanovena pomocí úhlu smáčení modelovými kapalinami. Na základě těchto měření lze získat tzv. kritické povrchové napětí, které nám říká, pod jakou hodnotou povrchového napětí kapalin je vlákno plně smáčeno. Optimální mechanické vlastnosti hotového výrobku závisí velkou měrou již na prvotním smáčení vlákna tekutou matricí [5,10].

2.3.1 Tvary průřezu uhlíkových vláken

Posuzujeme-li vlákno jako celek, je nutné se nejprve zaměřit na tvary průřezu uhlíkových vláken. Většina uhlíkových vláken má kruhový průřez.

Ledvinkovitý průřez mají ta vlákna, jejichž koagulace při zvlákňování je rychlejší na povrchu vlákna než v jeho objemu. Piškotovým průřezem se vyznačuje surovina s ještě rychlejším procesem koagulace na povrchu vlákna, nebo vlákna připravená suchým způsobem zvlákňování. Složitější “kytičkovité” průřezy mají běžná uhlíková vlákna na bázi viskózy. Obdélníkový nebo “X” průřez mají vlákna připravovaná z polyakrylonitrilu tavným způsobem. Tzv. “melt spun precursor” byl vyvíjen pro Celanese Fibers, oddělení BASF, USA, s cílem zvýšení čistoty vláken a přípravy průřezových tvarů, které by dovolily maximální koncentraci vláken v kompozitech. Pravidelný trilobální tvar průřezu byl zkoušen pro vlákna z mezofázových smol. Nejnovější trendy pro uhlíková vlákna z mezofázových smol zkoušejí připravit průřezový profil vláken takový, aby bylo možné současně zajistit vysokou pevnost i vysoký modul pružnosti vláken [6,11,12] (obr. 2.3.1.).



Obr. 2.3.1. Jednotlivé tvary průřezů uhlíkových vláken.

2.3.2 Rozměry uhlíkových vláken

Běžná uhlíková vlákna na bázi polyakrylonitrilové suroviny mají průměr (u nekuhových vláken ekvivalentní průměr) okolo 7 μm . Vlákná nové generace s vyššími užitnými parametry mají díky jemnější surovině průměr nižší a to 4 – 6 μm . Vlákná na bázi smol mají obvykle průměr větší než 10 μm . Uhlíková vlákna z polyacetylenů mají průměr okolo 25 μm [13,14].

2.3.3 Měrný povrch uhlíkových vláken

Geometrický povrch, v textilním inženýrství častěji používaný název “měrný makropovrch” – je definován jako

$$a = \frac{\text{povrch}_{\text{vlákna}}}{\text{hmotnost}_{\text{vlákna}}} \quad [10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}] \quad (2.3.1)$$

Tuto veličinu nelze přímo měřit. Pomocí obrazové analýzy a dalších měření lze získat parametry, z nichž lze měrný makropovrch vypočítat [15].

2.3.4 Mikropórovitost uhlíkových vláken

Určitý stupeň pórovitosti uhlíkových vláken vyplývá z jejich struktury a je jednoduše prokazatelný nižší hustotou, než odpovídá masivnímu grafitu. Z rentgenových měření lze ověřit hustotu matrice a stanovit průměrnou pórovitost vláken. Pórovitost závisí na původní surovině, procesu dloužení, tepelném zpracování i povrchové úpravě [2,19].

2.3.5 Struktura povrchu uhlíkových vláken

Optická nebo elektronová rastrovací mikroskopie odhalí na povrchu uhlíkových vláken velmi jemné rýhování. Není pozorovatelných rozdílů v povrchu vláken při zvětšení 1000 – 5000 krát u vláken stejného typu od různých výrobců. Rýhy zřejmě souvisejí

s vnitřní fibrilární mikrostrukturou uhlíkových vláken. Představy o vnitřní struktuře vycházejí ze studia elektronové mikroskopie a plazmového leptání povrchu vláken. Povrchová vrstva je kompaktnější a orientace fibrilárně krystalických celků je blízká k ose vlákna s tím, že na povrch vystupují převážně hexagonální bazální grafitové plochy.

I když se povrch vlákna zdá nejvíce orientovanou částí struktury vlákna, obsahuje jak okraje krystalitů, tak i bezdefektní bazální grafitové plochy. Na povrchu vláken mohou být odkryty kromě fibrilární mikrostruktury též mikropóry, hranice krystalitů, vměšky, trhliny na hranici sousedních krystalitů a trhliny, které jsou zárodky pro přetržení vlákna.

Přítomnost makrodefektů na povrchu vláken je přisuzována nečistotám, které se na vlákno dostaly během zpracování. Proto je snahou všechny roztoky i plynná média pro přípravu vláken i jejich suroviny filtrovat a zbavit nečistot větších než 1 μm [2].

2.3.6 Zastoupení atomů prvků na povrchu uhlíkových vláken

Z chemického složení suroviny vyplývá základní atomární složení uhlíkových vláken. Vlákná na bázi polyakrylonitrilu zpracovaná za teploty okolo 1200 °C mají celkově cca 92 % uhlíku, zbytek představuje především dusík a stopy kyslíku a vodíku. Vysokomodulová vlákna zpracovaná za teploty vyšší než 1900 °C již prakticky obsahují jen uhlík. Povrchové vrstvy jsou obvykle znečištěny jednak sorbovanými látkami, zbytky zvlákňovacích médií, úpravářských technologií, ale i transportem vnitřních nehomogenit k povrchu při karbonizaci. Kromě základní řady C, H, N, O se pravidelně nacházejí na povrchu vláken nečistoty:

Zn – pocházejí ze zbytků zvlákňovacích roztoků ZnCl_2 ,

Sn – některé technologie upravují aktivitu prekursoru pomocí komplexů SnCl_2 ,

Na – má původ ze zvlákňovacích roztoků NaSCN , nebo alkalických povrchových oxidací uhlíkových vláken,

S – také z roztoků NaSCN , oxidace v H_2SO_4 , z viskózní suroviny nebo dehtových smol,

Si – je běžná nečistota, nejrozšířenější prvek zemské kůry, ale také součást některých přípravků, aby se vlákna prekursoru navzájem neslepovala,

Ti – je součástí matovacích přípravků pro syntetická vlákna nebo též součástí činidel zvyšujících adhezy.

V zásadě lze říci, že přítomnost jiných prvků než C, H, N, O na povrchu vláken ukazuje na nižší dokonalost v technologii jejich přípravy [2].

2.3.7 Funkční skupiny na povrchu uhlíkových vláken

Protože originální povrch uhlíkových vláken má nízkou energii, jsou prováděny povrchové úpravy, jimiž na povrchu vláken vznikají chemicky aktivní funkční skupiny. Dají se dokázat jednak přímou acidobazickou titrací, jednak elektronovou spektroskopií, tepelným rozkladem a rozbořem vznikajících plynů, nebo elektrochemicky či chemickými reakcemi s dalšími chemicky aktivními látkami. Původní vysoce energetické rohové atomy uhlíku jsou v grafitové struktuře vázány sp^2 vazbou, mají jeden vazebný orbit nevysycený a mohou tak vazebně poutat molekuly pojiv. Za normální teploty jsou tyto rohové uhlíky obsazeny chemisorbovaným kyslíkem. Tato vazba je natolik stabilní, že může též reagovat s molekulami polymerů. Nejvyšší vazebný efekt pro epoxidová pojiva je však přisuzován karboxylové skupině. Další skupiny se mohou též podílet na vazbě vlákna a polymeru. Jejich účinek však závisí na možnostech reakcí se strukturálními skupinami jednotlivých polymerů [2].

2.3.8 Fyzikálně chemický charakter povrchu uhlíkových vláken

Fyzikálně chemický charakter povrchu vláken lze postihnout stanovením kontaktního úhlu smáčení modelovými kapalinami nebo přímo pojivy pro přípravu kompozitů či jejich roztoky.

Na základě změření úhlu smáčení lze stanovit tzv. kritické povrchové napětí γ_c kapaliny, která vlákno plně smáčí a má tedy $\cos \theta = 1$. Hodnota tohoto kritického povrchového napětí má blízký vztah k povrchové energii smáčeného vlákna. Vyhodnocení se provádí graficky [2,8].

Povrchové napětí a povrchová energie:

Jednou z význačných vlastností kapaliny je snaha, aby za daných podmínek byl jejich povrch co nejmenší. Kdyby nebylo zemské tíže, zaujaly by kapaliny tvar koule, neboť koule má při daném objemu nejmenší povrch.

Chování kapalin lze vyložit na základě představy o působení mezimolekulových přitažlivých sil. Na molekulu uvnitř kapaliny (obr.3), působí ze všech stran přitažlivé (kohezní) síly okolních molekul, stejně velké, proto se navzájem vyruší. Naproti tomu molekuly u povrchu jsou obklopeny molekulami téže fáze jen z jedné strany, proto jsou přitahovány směrem dovnitř a kapalina se snaží zaujmout takový povrch, aby byl co nejmenší. Tedy u povrchu kapaliny převažují kohezní síly nad adhezními silami.

Chceme-li povrch kapaliny zvětšit, musíme dodat energii. Práce W , potřebná ke zvětšení povrchu kapaliny o jednotkovou plochu S^* , se nazývá povrchová energie kapaliny γ_L a je dána vztahem:

$$\gamma_L = \frac{W}{S^*} \quad [\text{N.m}^{-1}] \quad (2.3.2)$$

γ_L [N.m⁻¹].....povrchová energie

W [J].....práce

S [m²].....plocha

S povrchovou energií úzce souvisí veličina zvaná povrchové napětí.

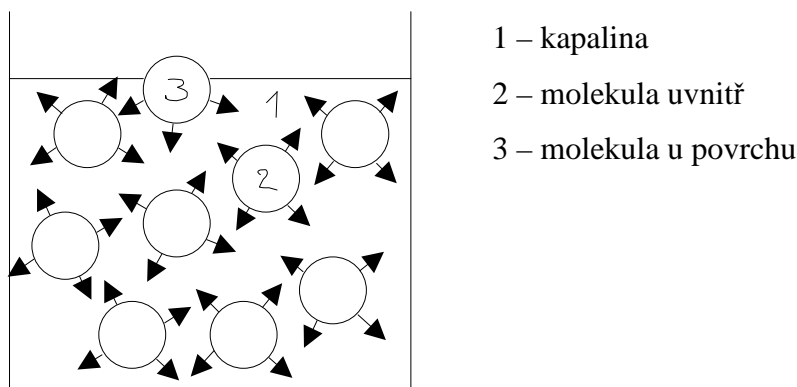
$$\gamma_L = \frac{F}{l} \quad [\text{N.m}^{-1}] \quad (2.3.3)$$

γ_L [N.m⁻¹].....povrchové napětí

F [N].....síla

l [m].....délka

Povrchová energie má stejnou hodnotu, symbol i rozměr jako povrchové napětí.



Obr. 2.3.2. Schéma působení mezimolekulových přitažlivých sil na molekulu v kapalině.

Druhou fází tvoří plyn. Za nízkých tlaků jsou síly působící ze strany plynné fáze zanedbatelné vzhledem k silám působícím ze strany fáze kapalné, a proto je povrchové napětí mezi kapalinou a plynem prakticky nezávislé na chemické povaze plynné fáze (pokud ovšem plyn s kapalinou nereaguje nebo se v ní nerozpouští).

Není tomu tak v případě povrchového napětí mezi kondenzovanými fázemi. Toto napětí, které se obvykle nazývá napětím mezifázovým nebo mezipovrchovým, je značně

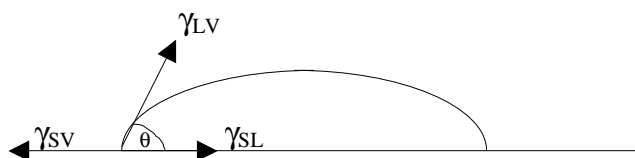
závislé na chemické povaze obou fází. Kvalitativně lze tuto závislost snadno vysvětlit tím, že na molekuly, které jsou na rozhraní dvou kondenzovaných fází (např. dvou nemísitelných kapalin), působí značné síly z obou stran a ty jsou závislé na chemické povaze a na stavu složek obou fází [2,8,24,25,27].

Youngova rovnice:

Síly v rovnováze rozhraní pevná látka – kapalina (obr. 2.3.3.) jsou popsány Youngovou rovnicí:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos\theta,$$

kde γ_{SV} představuje povrchové napětí na rozhraní pevná látka – plyn, γ_{SL} povrchové napětí na rozhraní pevná látka – kapalina, γ_{LV} povrchové napětí na rozhraní kapalina – plyn, θ rovnovážný kontaktní úhel.



Obr. 2.3.3. Kapka na povrchu pevného tělesa

S rostoucím $\cos\theta$ se zvyšuje schopnost smáčení. Je-li $\gamma_{SV} = \gamma_{LV} + \gamma_{SL}$, je kontaktní úhel $\theta = 0^\circ$ a dojde k úplnému rozprostření kapaliny. Je-li $\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV}$, je kontaktní úhel $\theta = 180^\circ$ a ke smočení nedojde [8,24,25,27,28].

2.3.9 Adheze mezi vlákny a pojivem

Jak už bylo zmíněno, uhlíková vlákna se ve většině případů neužívají samostatně, ale jako výstuž na výrobu kompozitů. V kompozitech jsou uhlíková vlákna vázána na matici, takže se mezi povrchem vlákna a objemem matrice vytvoří rozhraní nazývané též mezofáze, neboť rozhraní se fázově liší od vlákna i matrice a je to právě rozhraní, které spolu vytváří vlastnosti kompozitů. Rozhraní se vytváří vzájemným působením vlákna a matrice a závisí na molekulárních silách mezi oběma povrchy. Tyto síly nazývané též adhezní jsou zodpovědné za adhezi obou povrchů. Pro mechanismus adheze mezi složkami kompozitních materiálů existuje řada teorií. O žádné z nich není možné říct, že je dokonalá a obecná. Kromě mechanického zaklínění, nebo propletení molekul lze uvažovat interakční reakce na bázi nevazebných interakcí i s vytvořením chemické vazby [2,8].

2.4 POVRCHOVÉ ÚPRAVY UHLÍKOVÝCH VLÁKEN

Fenomény, ke kterým dochází při povrchové úpravě, jsou značně složité a dosud nejednoznačně popsány, jak již bylo uvedeno výše. Kombinuje se v nich tvorba aktivních kyslíkatých poloh, využitelných následně pro zachycení matrice, nárůst drsnosti a v návaznosti na to vzrůst povrchu vláken a eliminace špatně uspořádaných a špatně srostlých mikroskopických šupin, které by se staly defekty budoucího rozhraní vlákno/matrice. V technologii výroby uhlíkových vláken rozlišujeme dva druhy povrchové úpravy vláken. Nejprve je třeba zvýšit povrchovou energii vláken (mikronaleptáním povrchu) a potom vlákna opatřit preparací tzv. „sizingem“, vrstvičkou látek, které uhlíkové vlákno chrání před poškozením, drží pohromadě monofily v kabílku, ale současně usnadňují pronikání pojiv k povrchu vláken a zajišťují tak optimální podmínky jejich dalšího zpracování do kompozitů nebo zpracovatelských útvarů, tj. tkanin, sekaných vláken, prepregů apod. [2].

2.4.1 Zvýšení povrchové energie

Nejběžnějším typem takovéto úpravy je částečná oxidace povrchu uhlíkových vláken za vzniku funkčních skupin, které jsou schopny vázat pojiva silnějšími chemickými vazbami. Tím se zvýší vazba vlákno – polymerní matrice. Zároveň dochází také ke zvětšení velikosti povrchu. Nejlépe regulovatelná a také nejčastěji průmyslově používaná je elektrolytická povrchová úprava. Elektrické napětí při elektrolýze je řádově do desítek voltů, intenzita proudu je řízena tak, aby vznikaly hlavně karboxylové funkční skupiny a nedocházelo ke zřetelnému odstraňování povrchových atomů uhlíku, neboť by se tak prohlubovaly defekty a snižovala se tím mechanická pevnost vláken v tahu. Jako elektrolytické prostředí lze využít roztoků kyselin, zásad i solí. Vlákno je potom nutné omýt a osušit. Kvalitní účinek má i oxidace v kyselých oxidačních lázních [2].

Pro zvýšení povrchové energie uhlíkových vláken existuje ještě celá řada speciálních technologických postupů jako:

- získání pyrolytické vrstvy uhlíku s nižším stupněm uspořádání než má vlastní povrch vlákna
- rozklad organokovových, organokřemičitých a organoboritých sloučenin
- modifikace povrchu nanášením vrstev oxidů jako např. SiO_2 , TiO_2 , CuO , PbO , CoO , CdO , V_2O_5
- potahování vláken organickými izokyanáty

- působení záření na uhlíková vlákna
- působení plazmy na uhlíková vlákna
- vytvoření karbidů na povrchu vlákna [3]

2.4.2 Sizing

Jako sizing je běžně používán cca 1 % nános nevytvrzené epoxidové pryskyřice polotuhé konzistence, obvykle s širším rozložením molekulových hmotností. Vláknem při této operaci prochází emulzí nebo roztokem pryskyřice a je před navíjením sušeno. Tento postup platí pro vlákna určená na další zpracování pro epoxidová pojiva šetrnými zpracovatelskými technikami. Pro vlákna určená na sekání bývá nános sizingu několikanásobně vyšší, může být představován i jinými než epoxidovými polymery. Vláknem určená pro následné textilní zpracování mají rovněž optimální nános sizingu vyšší (2 – 4 %). Pro vlákna, jejichž následné použití se předpokládá v oblasti C/C kompozitů, jsou tyto postupy nevhodné, neboť jak karboxylové funkční skupiny, tak i epoxidový sizing se při vysokých teplotách rozkládají a zhorší vazbu vlákno – pojivo [2].

2.4.3 Zlepšení spojení vláken a matrice

Poněvadž při přípravě uhlíkových vláken dochází buď k dloužení nebo k zvlákňování, jsou povrchové vrstvy vláken hladké a tvrdé v důsledku velké orientace grafitových rovin. Při zakotvení vláken do matrice dochází snadno k jejich uvolňování kluzem povrchových grafitových rovin o sebe. K zvýšení adheze je tedy nutné zvětšit povrchové vrstvy uhlíkových vláken k lepšímu zakotvení matrice ve vláknech a k zvýšení reaktivity povrchu vláken k matrici. To se děje povrchovou úpravou vláken, která spočívá v odleptání povrchových vrstev z uhlíkových vláken a tím k zdrsnění jejich povrchu. Zvýšení soudržnosti při výrobě materiálů typu uhlíkové vlákno – polymerní matrice se dosahuje i pomocí katalitického účinku kovových halogenidů na organické reakce probíhající při vytvrzování pojiv na povrchu vláken. Jiný způsob využívá retardačních účinků oxidu siřičitého, halogenů. Pomáhá ředění vzduchu inertním plynem.

Nejefektivnější metodou pro zvýšení adheze vláken a polymerů je tzv. whiskerizace. Na povrchu vláken se nechají ve směru kolmém růst whiskery uhlíku nebo karbidu v takové hustotě a délce, že vlastní spojení s pojivem je vlastně dáno vazbou s těmito mikroskopickými monokrystaly.

Při zpevňování kovů uhlíkovými vlákny přistupuje ke špatné smáčivosti ještě další problém. Kovy vytvářejí při bodu tání karbidy. Některé z nich hydrolyzují rychle vzdušnou

vlhkostí (např. Al) a tím ztěžují praktické využití. Smáčivost vláken roztavenými kovy nebývá dostatečná a zvýšením teploty dojde k rychlejšímu vytváření karbidů až rozpuštění vláken. Proto je i pro kovové matrice nutná úprava takového rázu, že vytváří ochranou bariéru proti další tvorbě karbidů a zároveň zajišťuje výhodnější smáčivost roztavenými kovy. Protože na povrchu většiny kovů, které se používají jako matrice vznikají oxidy, je často potřeba při spojování pracovat v ochranné atmosféře. Technologický postup bývá pro různé matrice značně odlišný. V některých případech lze pro výztuž materiálu z problematického kovu použít uhlíková vlákna předem opatřená vrstvou jiného kovu [3].

Samotná adheze uhlíkových vláken k matrici se zajišťuje vytvořením různých vazebných skupin na povrchu uhlíkových vláken, aby mohlo dojít k chemickým vazbám mezi vlákny a povrchem. Jsou to např. skupiny hydroxylové, karboxylové, ketonové a další. Používá se chemických a elektrochemických úprav povrchu. Vyžadují avšak používání silných kyselin a zásad. Jednodušší jsou suché oxidace na vzduchu a kyslíku. Tyto metody mají ale jeden velký nedostatek, jsou velmi zdlouhavé. Tento nedostatek eliminuje metoda ozáření povrchu vláken v aktivní nebo inertní atmosféře laserovým zářením. Na povrchu dochází ke karbonizaci a tím k zdrsnění a porézности povrchu uhlíkových vláken [25].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 ÚVOD

Diplomová práce je zaměřená na problematiku tvorby povrchových úprav na uhlíkových vláknech. V experimentu bylo vyzkoušeno sedm různých typů úprav s využitím techniky na katedře chemie (TU v Liberci) plus čištění vláken. Následně byly hodnoceny z několika hledisek. Velmi důležité byly vizuální změny na vláknech, jenž byly vyhodnoceny na základě obrázků z rastrovacího elektronového mikroskopu Vega (KTM FT TU v Liberci). Dále změny v pevnosti vláken, vzniklé po aplikaci povrchových úprav, byly hodnoceny na základě smyčkového testu. Ten byl proveden na projekčním mikroskopu Lanametr MP3 (KTM FT TU v Liberci). V případě změn ve smáčení povrstvených uhlíkových vláken bylo využito optického zařízení se softwarovým vybavením Lucia G (KTM FT TU v Liberci).

3.2 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH VLÁKEN

V experimentu byla použita uhlíková vlákna Tenax IMS 5131 ve formě multifilu obsahujících 12000 monofilů a opatřených cca 1% sizingu. Kabílek není zpevněn zákrutem. Vlákna vyrábí firma AKZO (německá společnost Enka [4]). Vlákna jsou vysoce pevná se středně vysokou hodnotou modulu. Označení cívky: Lot No 607 022. Fyzikální vlastnosti jsou seřazeny v tab. 3.2.1.

TYP VLÁKNA	TENAX IMS 5131
Fyzikální vlastnosti monofilu uváděné výrobcem	
Délková hmotnost [dtex]	0,34
Měrná hmotnost [kg/m ³]	1 800
Pevnost v tahu [MPa]	5 500
Modul pružnosti v tahu [GPa]	290
Hodnoty vypočtené z předchozích dat	
Tažnost [%]	1,89
Průřez [μm ²]	18,99
Průměr [μm]*	4,9 (5,0)
Měrný povrch [m ² /cm ³]	0,814

Tab. 3.2.1. Vlastnosti uhlíkových vláken uváděné výrobcem

) * v závorce jsou hodnoty uváděné výrobcem

3.3 POSTUPY ZKOUŠENÝCH POVRCHOVÝCH ÚPRAV

3.3.1 Odstranění lubrikace

Před uskutečněním samotného experimentu bylo nutné uhlíkové vlákno zbavit povrchové úpravy tzv. sizingu, jenž byla na vlákno nanášena výrobcem v technologii výroby vláken.

1,377 %ní nános lubrikace vázané fyzikálně byl odstraněn vypráním uhlíkových vláken v dichlormethanu. Dále byla vlákna sušena v horkovzdušné peci při teplotě 100 °C po dobu jedné hodiny. Pro naprosté odstranění lubrikace se dále na vlákna nechala působit po dva dny kyselina chromsírová. Následovalo důkladné propláchnutí v destilované vodě a sušení. Takto byla odstraněna 0,311 %ní vrstva lubrikace vázaná chemicky, jejíž tloušťka (odhadnuta geometrickým výpočtem [36]) je 5,8 nm. Celková tloušťka lubrikace je 32 nm. Délka chemicky vázaného řetězce odpovídá 4 molekulární epoxidové pryskyřici (chemicky poměrně složité látky – užívají se jako lepidla nebo tmely) [37], což bylo zjištěno na modelu v ACD Chem Sketek.

Tímto čištěním se odstranila 1,688 %ní vrstva sizingu z celkové hmotnosti multifilu. V tab. 3.3.1. je znázorněn úbytek hmotnosti čištěných vláken. Byly váženy multifily o délce 20 cm a bylo provedeno dvacet pět vážení. Průměrná hmotnost jednoho monofilu je 0,0833 g.

	HMOTNOST [g]
Původní multifil	0,8349
Multifil po extrakci	0,8234
Multifil po kys. chromsírové	0,8208

Tab. 3.3.1. Úbytek hmotnosti čištěných vláken

Kyselina chromsírová:

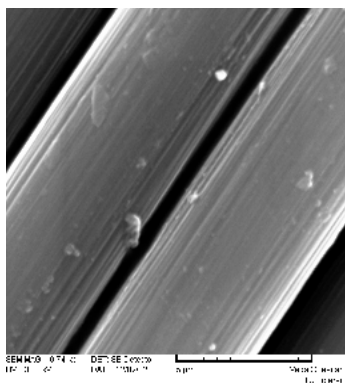
$K_2Cr_2O_7$, dichroman draselný....10 – 50 g

destilovaná voda, H_2O40 ml

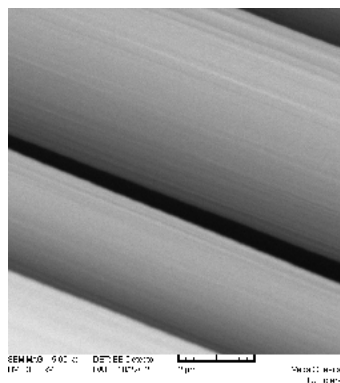
koncentrovaná H_2SO_4 1 000 ml

Dichlormethan CH_2Cl_2 : výrobce LACHEMA, $M = 98,96$ g/mol, 1 l \approx 1,32 kg.

Na obrázku 3.3.1 je ukázka uhlíkového vlákna původního a na obrázku 3.3.2 vlákna po odstranění lubrikace.



Obr. 3.3.1

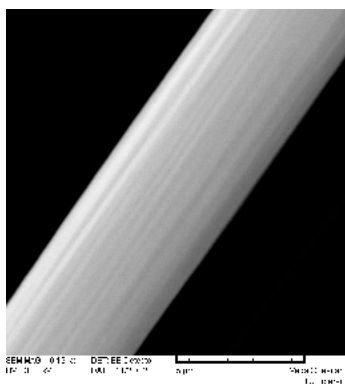


Obr. 3.3.2

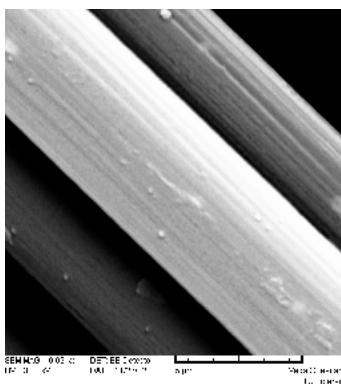
3.3.2 Oxidace na vzduchu

Oxidace uhlíkových vláken na vzduchu je povrchová úprava zaměřena na zvýšení povrchové energie vláken. Vše spočívá ve vytvoření vhodných funkčních skupin, jako je např. - COOH. V tomto případě se tedy jedná o úmyslné narušení homogenity povrchu vláken.

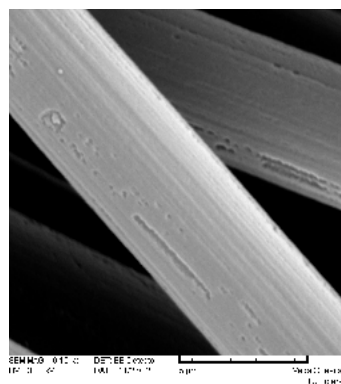
Oxidace nebo také žíhání uhlíkových vláken byla provedena v horkovzdušné peci při různých teplotách vždy po dobu jedné hodiny. Na obrázcích 3.3.3 – 3.3.7 jsou uhlíková vlákna oxidovaná při 250 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C.



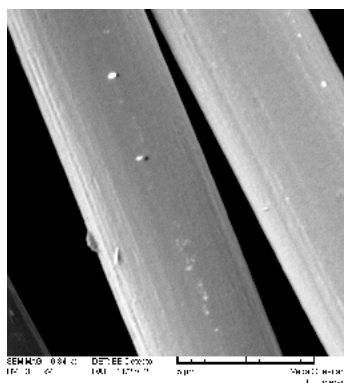
Obr. 3.3.3



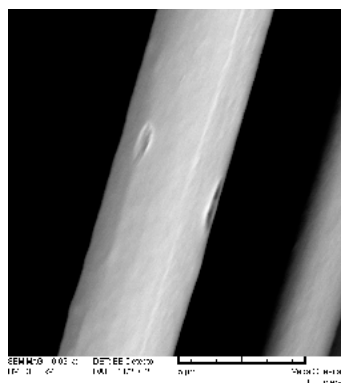
Obr. 3.3.4



Obr. 3.3.5



Obr. 3.3.6

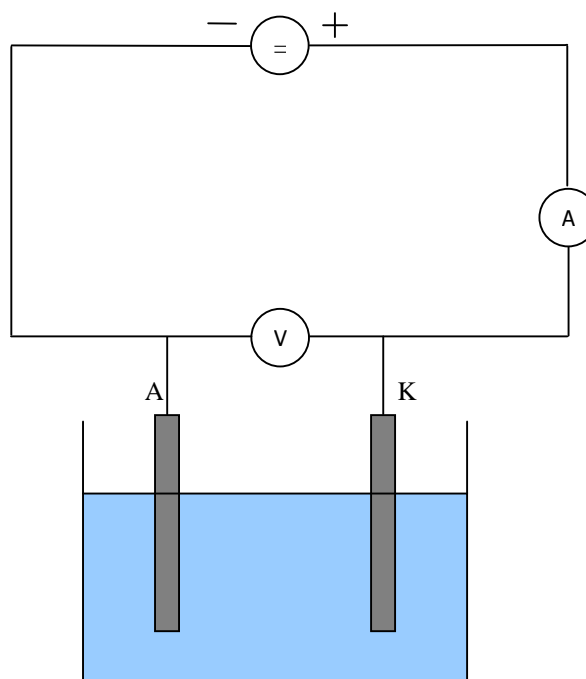


Obr. 3.3.7

3.3.3 Oxidace elektrolytická

Děj, při kterém průchodem elektrického proudu elektrolytem dochází k chemickým změnám, nazýváme elektrolýza. Elektroda, jíž jsou elektrony do soustavy přiváděny, se nazývá katoda (-) a elektroda, jíž jsou elektrony ze soustavy odváděny se nazývá anoda (+). Na katodě dochází vždy k redukci látek a na anodě naopak k oxidaci látek, neboť děj, při němž látka elektrony ztrácí se nazývá oxidace. Při elektrolýze se na katodě vždy vylučuje vodík nebo kov. Výsledky elektrolýzy daného roztoku závisí také na materiálu, z něhož jsou elektrody [20].

V případě povrchové úpravy uhlíkových vláken elektrolytickou oxidací byly jako elektrody použita samotná uhlíková vlákna, respektive svazek vláken (12 000 monofilů), 10 cm dlouhá. Elektrolytem byla kyselina sírová H_2SO_4 o koncentraci 2 mol/l. Použitá aparatura je znázorněna na obr.3.5. Jednotlivé části obvodu jsou zdroj, voltmetr, ampérmetr. Nádobou pro elektrolyt byla skleněná kádinka a jednotlivé elektrody byly rozděleny pomocí zástěny z textilního plátna. Po skončení elektrolýzy byla uhlíková vlákna omyta destilovanou vodou a sušena v horkovzdušné peci při teplotě 100 °C po dobu jedné hodiny. Na obrázku 3.3.9 je uhlíkové vlákno z katody a na obrázku 3.3.10 z anody. Údaje o elektrolýze jsou uvedeny v tab. 3.3.2.



Obr. 3.3.8. Schéma obvodu

ELEKTROLYTICKÁ OXIDACE			
t [s]	U [V]	I [A]	O [A·s]
360	3,9	0,03	11

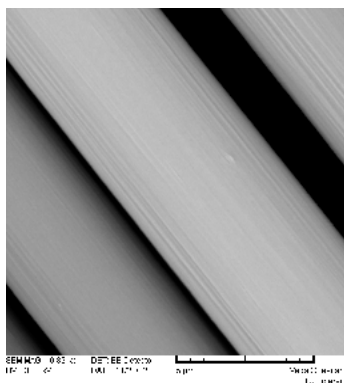
Tab. 3.3.2. Údaje o elektrolýze

$$Q = I \cdot t \quad (3.3.1.)$$

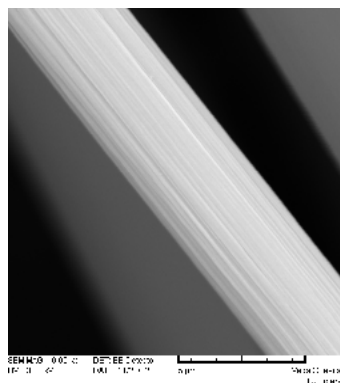
$Q [C] \Rightarrow [A \cdot s]$elektrický náboj

$I [A]$elektrický proud

$t [s]$čas



Obr. 3.3.9



Obr. 3.3.10

3.3.4 Bezproudové pokovování

Při této metodě se dosáhlo nanesení tenké kovové vrstvy pouhým ponořením vláken do roztoku soli kovu bez dodání elektrické energie z vnějšku. Podle požadované tloušťky filmu kovu se určovala doba, kterou musí vlákna setrvat v lázni.

Použitá aparatura pro bezproudové pokovování byla velmi jednoduchá. Tvořila ji v podstatě jen skleněná kádinka a ohřívací zařízení, kde byla konstantní teplota udržována termostatem.

Základními složkami lázně byly roztok soli kovu, jehož vrstva chce být na povrchu uhlíkových vláken vytvořena a redukující látka. Při vzájemné reakci se pak redukovadlo oxidovalo, zatímco kov se vyredukoval na vláknech.

Vlastnímu pokovování musela předcházet povrchová úprava tzv. senzibilování (zcitlivování), jenž připravila povrch vlákna tak, aby na něm bylo možno vytvořit souvislou kovovou vrstvu. Senzibilování bylo prováděno po dobu dvou minut. Poté byla vlákna důkladně opláchnuta destilovanou vodou [3].

Senzibilační roztok:

chlorid cínatý, SnCl_2 (chem.čistý).....	20g
kyselina solná, HCl (36%,chem.čistá).....	30g
destilovaná voda.....	1 000g

Následovalo již samotné chemické pokovování uhlíkových vláken vrstvičkami Cu (obrázek 3.3.12), Ni (obrázek 3.3.13) a Ag (obrázek 3.3.11). Při procesu pokovování se s vlákny jemně pohybovalo. Po ukončení procesu se vlákna velmi důkladně několikrát propláchla v destilované vodě a v závěru sušila v horkovzdušné troubě při teplotě 100 °C po dobu jedné hodiny.

Stříbření uhlíkových vláken probíhalo ve zkumavce ponořené v horké vodní lázni po dobu jen několika minut [31].

Stříbřicí roztok:

dusičnan stříbrný, AgNO_3 (0,1 mol/l).....	2g
hydroxid amonný, NH_4OH (zředěný 1:10).....	2g
formaldehyd, HCOH	1g

Mědění uhlíkových vláken probíhalo v kádince aniž by se roztok zahříval po dobu šedesáti minut. Mědicí a redukční roztok byl smíchán těsně před použitím [3].

Mědicí roztok:

síran měďnatý, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (chem.čistý).....	4g
hydroxid sodný, NaOH (chem.čistý).....	4g
glycerin (chem.čistý), $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	4g
destilovaná voda.....	1 000g

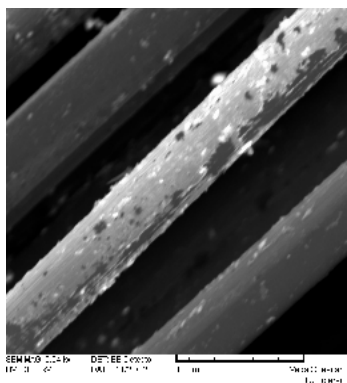
Redukční roztok:

glukóza, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$	30g
destilovaná voda.....	1 000g

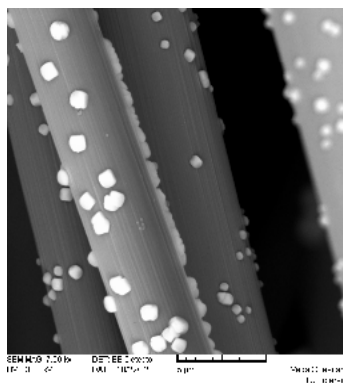
Niklování uhlíkových vláken probíhalo v kádince ponořené ve vodní lázni při teplotě 85 – 95 °C po dobu 15 minut. V tomto případě měl funkci redukčního činidla fosfornan sodný. K tzv. nastartování chemické reakce došlo vložení kovového plíšku z mosazi a železa do niklovacího roztoku [31].

Niklovací roztok:

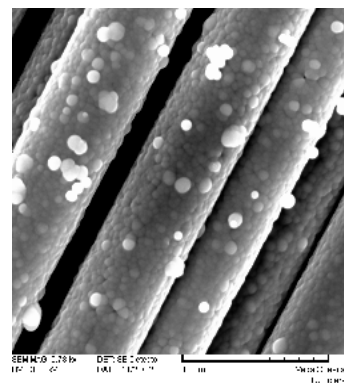
chlorid nikelnatý, $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	30g
síran nikelnatý, $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	35g
fosforan sodný, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30g
citran sodný, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7\text{Na}$	30g
destilovaná voda, H_2O	1 000g



Obr. 3.1.11



Obr. 3.1.12



Obr. 3.1.13

3.3.5 Elektrolytické pokovování

Jak již bylo zmíněno v oddíle 3.3.3 dochází při elektrolýze k dvěma elektrochemickým reakcím, jimiž jsou redukce a oxidace. Příkladem elektrochemické redukce je katodické vylučování kovů, neboli galvanické pokovování.

Elektrolýza byla prováděna téměř stejným způsobem, jako u elektrolytické oxidace jen s tím rozdílem, že jako elektrolyt byl použit vždy roztok soli jenž se vyznačuje elektrolytickou vodivostí. Bylo použito téhož zařízení a i stejné délky svazku vláken.

Na uhlíková vlákna byly galvanickým nanášením tenkých kovových vrstev vytvořeny filmy Cu (obrázek 3.3.14), Ni (obrázek 3.3.15) a Zn (3.3.16) [30].

Mědicí lázeň:

síran měďnatý, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200g
kyselina sírová, H_2SO_4 (koncentrovaná).....	50g
thiomočovina, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	0,08g
destilovaná voda, H_2O	1 000g

t [s]	U [V]	I [A]	O [A·s]
600	2,92	0,03	18

Niklovací lázeň:

V případě galvanického niklování byla zvýšena teplota elektrolytu na 50 °C.

t [s]	U [V]	I [A]	O [A·s]
300	3,45	0,04	12
480	4,48	0,11	53

Zinkovací lázeň:

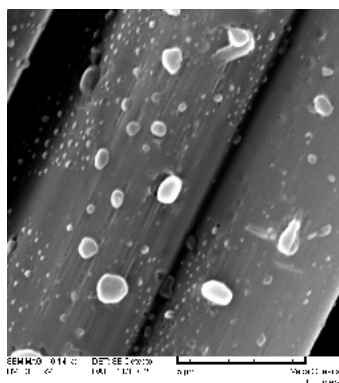
t [s]	U [V]	I [A]	O [A·s]
480	5,65	0,15	70

SEM image showing a single carbon nanotube (CNT) with a large, irregular deposit of AgNPs on its surface. The deposit is composed of many small, spherical particles. A scale bar at the bottom indicates 1 μm.

SEM X300 0.02 kV DE-SE 2.00/20
10° 21 62 100 1.11 1.14
500 nm Scale bar: 500 nm

34

Při přípravě druhého roztoku byly v toluenu $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ rozpuštěny kousky PS. Následně byl roztok rovněž přefiltrován. Smočení a sušení uhlíkových vláken bylo provedeno stejným způsobem, jako v předchozím případě.

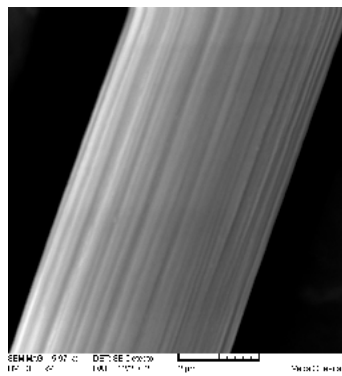


Obr. 3.3.20

Vedle konvenčních technologií úpravy povrchu textilního materiálu, se v poslední době začaly prosazovat moderní plazmové technologie povrchových úprav. Jedná se především o povlakovací technologie typu PVD (Physical Vapour Deposition), jež umožňují povlakování za nízkých teplot. Princip spočívá v tom, že se kovová složka v procesu převádí z pevného do plynného skupenství buď:

- Těmito technologiemi lze připravovat širokou škálu povlaků např. ZiN , ZrN , HfN , CrN , TiAlN , TiAlSiN a jejich kombinace. Vrstvy jsou přitom připravovány za termodynamicky nerovnovážných podmínek, což umožňuje přípravu naprosto nových

typů materiálů s unikátními fyzikálními vlastnostmi [21]. Uhlíkové vlákno opatřené plazmovou povrchovou úpravou, kde je nanесena vrstva mědi je na obrázku 3.3.21.



Obr. 3.3.21

3.4 POUŽITÉ HODNOTÍCÍ EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKY

3.4.1 Rastrovací elektronový mikroskop VEGA

Popis přístroje a jeho funkce:

VEGA je plně počítačem řízený rastrovací elektronový mikroskop. Je určen k pozorování povrchů při velkém zvětšení s velkou hloubkou ostrosti, k zaznamenávání a archivování zvětšených obrazů v standardním obrazovém formátu na počítačová záznamová média. Obrazy pak mohou být vyčištěny nebo předány k dalšímu počítačovému zpracování a vyhodnocování obrazů. Mikroskop může být vybaven prostředky pro analýzu obrazu a DTP, zařízeními pro analýzu materiálů zkoumaných vzorků na základě interakce povrchu vzorku s elektronovým paprskem (např. EDS) atp.

Rastrovací elektronový mikroskop VEGA umožňuje pozorování vzorků v klasickém režimu s nutností naprašování vodivou vrstvou kovu (Au, Ag, atd.). Pracuje s vysokým vakuem v preparátové komoře. Mikroskop pracuje v režimu sekundárních a odražených elektronů. K tomu slouží 2 druhy detektorů - pro sekundární elektrony a pro odražené elektrony.

Výstup obrazů z mikroskopu je buď v tištěné nebo elektronické formě (*.bmp, *.jpg).

Rastrovací elektronový mikroskop VEGA se skládá ze čtyř základních částí: fyzikální část, elektronika, počítač, software. Ve fyzikální části mikroskopu vzniká obraz povrchu vzorku a další signály. V této části vzniká a je formován a vychylován fokusovaný

elektronovým svazkem, který pak dopadá na povrch zkoumaného vzorku. Vzorek je umístěn v komoře mikroskopu, kde může být polohován pomocí manipulátoru. Celý prostor ve kterém probíhají tyto děje je vakuován pomocí vývěv. Fyzikální část mikroskopu obsahuje tedy tyto bloky: tubus, komoru s manipulátorem a detektory, vakuový systém. Elektronika mikroskopu zajišťuje napájení a ovládání fyzikální části mikroskopu a zesilování a předávání užitečných signálů počítači. Řízení mikroskopu a zpracování získaných výsledků se provádí pomocí standartního osobního počítače. Software slouží k ovládání všech funkcí mikroskopu, k řízení akvizice obrazu, k jeho zpracování a vyhodnocování.

Parametry přístroje jsou: rozlišení – 3,5 nm, zvětšení – 20 až 500 000, urychlovací napětí – 0,5 až 30 kV [16].



Obr. 3.4.1. Rastrovací elektronový mikroskop VEGA

Příprava vzorků:

Pro rastrovací elektronovou mikroskopii je charakteristická jednoduchá příprava vzorku, ale složité pracovní zařízení. Příprava preparátu spočívá v připevnění zkoumaného vzorku na pracovní stolek. Takto upravený vzorek se pokryje tenkou vrstvou (10-30 nm) Au v přístroji SCD 030 [32].

Zařízení SCD 030:

Přístroj SCD 030 pracuje na principu vytváření elektrického náboje mezi katodou a anodou. Na katodě je umístěn zlatý plech. Po vytvoření elektrického pole se z něj začnou vyřazet ionty, které se poté volně snášejí na preparát, čímž jej difúzně pokrývají.

Volba pozlacení preparátu má několik důvodů. Nejdůležitější je odvod elektrického náboje z preparátu. Ze zlaté vrstvy se lépe vyřáží sekundární elektrony. V neposlední řadě jsou snímky jasnější a čistší.

Zhodnocení metody:

Při této metodě je nebezpečí stírání pozlacené vrstvičky při opětovném manipulování s preparátem, což může způsobit jisté vzhledové nesrovnalosti při identifikaci povrchových změn na vláknech. V případě zkoumání uhlíkových vláken opatřených plazmovou povrchovou úpravou, docházelo při zaostřování k vypalování daného rámečku a později při snímání zůstávaly na ubrázcích tmavá místa. Což ale není problémem zvolené metody nýbrž dané povrchové úpravy.

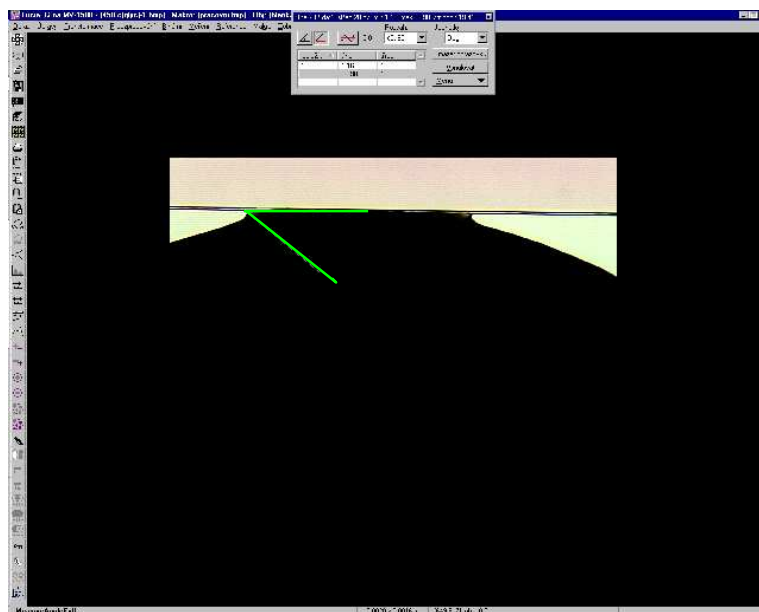
3.4.2 Obrazový analyzátor LUCIA G

Popis přístroje a jeho funkce:

Lucia G je softwarový systém firmy Laboratory Imaging, který zpracovává a analyzuje barevný nebo černobílý obraz. Zpracování binárního obrazu je spjato s matematickou morfologií. Princip této matematické disciplíny a její aplikace v programu Lucia G je pojetí analyzovaného objektu jako množiny bodů. Program používá 752 x 548 obrazových bodů (pixelů) na zobrazení obrazu, což je vlastně i maximální efektivní rozlišení systému.

Lucia G rozeznává dva základní typy obrazů – binární a barevný, šedý obraz je speciální případ barevného obrazu. Binární obrazy mají dvě možné hodnoty pixelů, 0 pro pozadí a 1 pro objekty a struktury. Jsou produktem segmentace a používají se pro měření tvaru a velikosti. Barevné obrazy se skládají ze tří složek RGB, které představují intenzitu červené, zelené a modré. Hodnoty pixelů jsou pro každou složku od 0 do 255. Šedé obrazy jsou obrazy odvozené. Mohou se vytvářet např. vytažením složek z RGB reprezentace. Snímáním a převedením obrazu do digitální formy nastává analýza obrazu v užším slova smyslu. Jsou pro ni typické úpravy, neboli transformace obrazu, dále identifikace objektů a nakonec vlastní měření [17].

Pomocí obrazové analýzy Lucia G byl měřen úhel smáčení uhlíkových vláken původních, očištěných, žíhaných a oxidovaných elektrolyzou.



Obr. 3.4.2. Obrazový analyzátor Lucia G

Příprava vzorků a měření kontaktního úhlu:

Napnuté elementární vlákno bylo vlepeno na papírový rámeček a takto vyrobený preparát byl vložen pod světelný mikroskop Nikon Eclipse ME600, jenž je propojen se systémem Lucia G. Bylo použito objektivu se zvětšením 10x. Byl vytvořen obraz a pomocí kamery převeden do digitální podoby pro následné zpracování na počítači a to ve formátu LIM, který je vlastní specializovanému systému Lucia G pro zpracování obrazu. Formát obsahuje popis obrazu včetně kalibrace a typu objektivu. Těsně k hranici vlákna byla nanesa kapka glycerinu tak, aby se při jejím rozpínání navztlínala na vlákno. Obraz byl sejmут a posléze byl na něm změřen kontaktní úhel mezi vláknem a kapkou glycerinu pomocí příkazů: *měření - úhlu*. Na základě naměřených úhlů byly vypočteny cosiny úhlů.

Zhodnocení metody:

Příprava preparátu pro tuto metodu byla velmi nesnadná. Vzhledem k jemnosti a křehkosti uhlíkových vláken bylo obtížné vlákno umístit a vlepit do papírového rámečku bez jakéhokoli dotyku později smáčeného místa, což může způsobit nechtěné umaštění povrchu vlákna. Také rozdílná prostorová velikost kapky a vlákna ztěžovala dokonalé zaostření obrazu. V neposlední řadě umístění přímek pro měření úhlu smáčení, v jistém měřítku záleželo na přesnosti oka v daném okamžiku. Všechna tato úskalí mohla negativně ovlivnit přesnost měření.

Odhad kritické povrchové energie:

Na základě naměřených kontaktních úhlů smáčení θ povrchu uhlíkových vláken glycerinem můžeme vypočítat kritickou povrchovou energii vláken γ_c . Odhad kritické povrchové energie z co nejmenšího počtu měření se pokoušelo několik vědců. Předložená řešení mají pravděpodobně omezenou platnost, neboť v sobě zahrnují některá zjednodušení.

V padesátých letech minulého století rozvinul Zisman způsob zjišťování kritického povrchového napětí. V oblasti plného smáčení je $\cos\theta = 1$, pro kapaliny omezeně smáčející lze vytvořit přímkovou závislost

$$\cos\theta = 1 + a(\gamma_c - \gamma_L). \quad (3.4.1)$$

Průsčik těchto přímek potom dává odhad kritické povrchové energie vlákna. V pozdější době zjistili někteří autoři, že Zismanova závislost není zcela lineární. Wu navrhl úpravu, ve které směrnice závislosti je funkcí povrchových energií kapaliny i pevné fáze:

$$a = (\gamma_c/\gamma_L^3)^{0,5}. \quad (3.4.2)$$

Další řešení navrhli Girifalco a Good, kteří se zabývali interakčním faktorem na rozhraní pevné a kapalně fáze. Podle těchto autorů lze odhadnout kritickou povrchovou energii tuhých látek na základě rovnice:

$$\gamma_c = 1/4 \cdot \gamma_L \cdot (1 + \cos\theta)^2. \quad (3.4.3)$$

Neumann navrhl řešení mezipovrchového napětí mezi kapalnou a pevnou fází za pomoci univerzální konstanty β , kterou určil z mnoha experimentálních dat měření kontaktního úhlu v různých polárních i nepolárních kapalinách na polymerech s nízkým povrchovým napětím (PE, Teflon atp.)

Tento vztah je také nazýván Neumannova stavová rovnice [35].

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - \sqrt{\gamma_L \cdot \gamma_S} \cdot e^{\beta(\gamma_L - \gamma_S)^2} \quad (3.4.4)$$

θ [°].....úhel smáčení modelovou kapalinou (glycerin)

γ_c [mJ/m²].....kritická povrchová energie

γ_L [N·m⁻¹].....povrchové napětí kapaliny

γ_S [N·m⁻¹].....povrchové napětí pevné fáze

γ_{SL} [N·m⁻¹].....povrchové napětí na rozhraní pevné fáze a kapaliny

β [m⁴mJ⁻²] = 0,00001247....univerzální konstanta

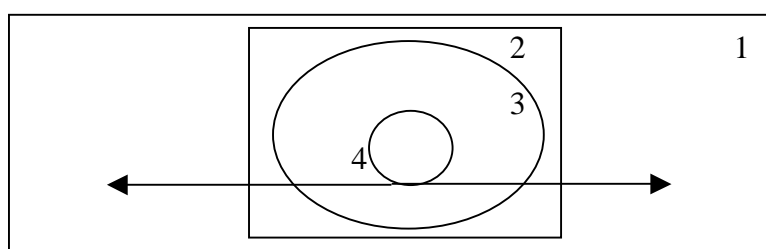
Hodnoty byly vypočítány v programu MS Excel, na základě zpracovaných dat v diplomové práci Moniky Šilcové [24] a jsou seřazeny v tabulkách 4.3.1 a 4.3.2.

3.4.3 Lanametr MP3

Na Lanametr MP3, což je projekční mikroskop s matnicí na níž je otočná stupnice s mm dělením, byl proveden smyčkový test pro stanovení pevnosti a tažnosti uhlíkových vláken.

Příprava vzorků a měření průměru smyčky:

Ze svazku uhlíkových vláken bylo na bílé podložce odděleno elementární vlákno a vloženo do kapky glycerinu (3), jenž byla předem umístěna na podložní sklíčko (1). Z vlákna byla vytvořena smyčka (4) a zatížena krycím sklíčkem (2), jenž zabraňuje opětovnému narovnání vlákna.

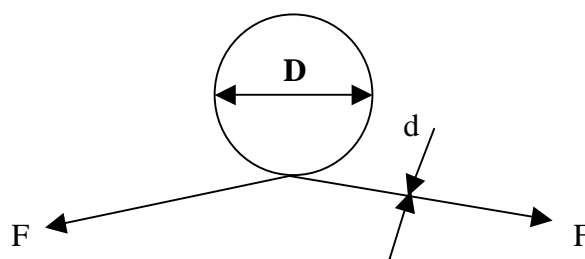


Obr. 3.4.3. Preparát pro smyčkový test

Smyčkový test byl proveden na Lanametr MP3 při použití zvětšení 5x (125ti násobné zvětšení) – 1mm na matnici odpovídá 12,5 μm . Po vložení preparátu na pracovní stolek se na matnici zobrazila vytvořená smyčka. Pomocí prstů ruky byla utahována silou F až do okamžiku kritického průměru D , jenž odečteme na stupnici.

Stanovení pevnosti a tažnosti monofilů:

Smyčkový test nám umožňuje určit kritický poloměr, na nějž je možné vlákno ohnout. Známe-li modul vlákna a jeho průměr d , můžeme z něj vypočítat pevnost na velmi krátké délce [22].



Obr. 3.4.4. Smyčkový test

Vztahy pro výpočet:

$$\sigma = \frac{4}{3,75} \frac{E \cdot d}{D} \quad (3.4.5)$$

$$L = 3,75 \cdot D \quad (3.4.6)$$

$$\varepsilon = \frac{4 \cdot d}{L} \quad (3.4.7)$$

σ [GPa]..... pevnost monofilu ve smyčce

E [GPa].....modul pružnosti

d [mm]..... průměr vlákna

L [mm]..... délka vlákna

D [mm].....průměr smyčky

ε deformace – tažnost do přetržení

Vypočítané hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 4.2.1 a 4.2.2.

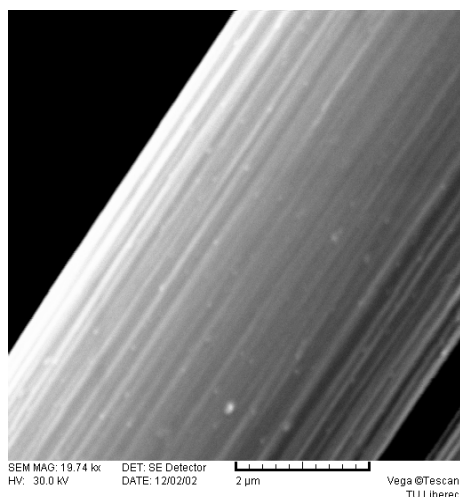
Zhodnocení metody:

Tato metoda vyžaduje značnou trpělivost. Už samotné umístění vlákna na podložní sklíčko s následným vytvořením smyčky, je díky křehkosti a jemnosti uhlíkových vláken velmi nesnadné. Při zatahování smyčky se musí z vláknem zacházet velmi jemně a postupovat co nejpomaleji, abychom byly schopni zaregistrovat okamžik, kdy dosáhne smyčka kritického průměru. Tento okamžik lze velmi obtížně určit, z toho důvodu může vzniknout jistá nepřesnost při stanovení průměru D .

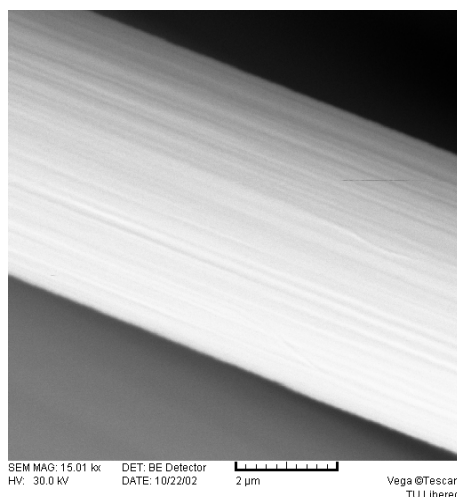
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 VZHLEDOVÉ ZMĚNY POVRCHU UHLÍKOVÝCH VLÁKEN

Všechna uhlíková vlákna byla zkoumána fyzikálně – optickou metodou a to rastrovací elektronovou mikroskopií na přístroji REM Vega. Následující obrázky ilustrují vzhled uhlíkových vláken od původního (obrázek 4.1.1) přes vlákna očištěná (4.1.2) až k vláknům s povrchovou úpravou. Níže uvedené obrázky názorně dokladují kvalitní **odstranění lubrikace** nanesené výrobcem.



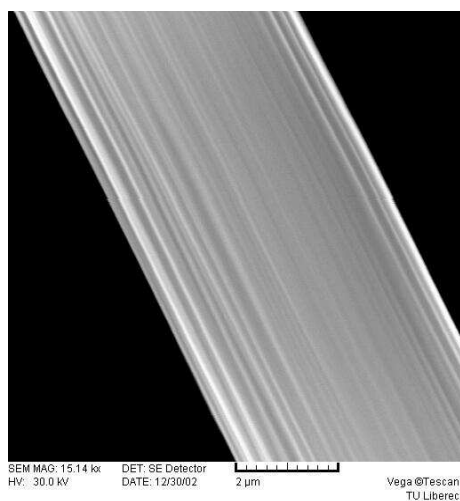
Obr. 4.1.1.



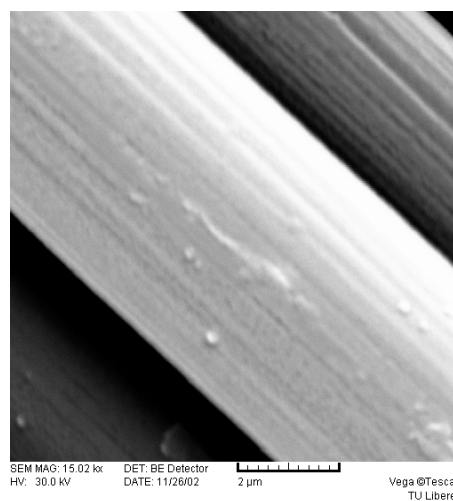
Obr. 4.1.2

V případě **oxidace vláken na vzduchu**, je viditelný rozdíl ve vzhledu povrchu uhlíkových vláken vlivem působení této úpravy. Vlákná žíhaná na 250 °C (obrázek 4.1.3) nejeví ještě známky jakéhokoli narušení povrchu, ale již při 450 °C (obrázek 4.1.4) můžeme pozorovat mírné změny ve struktuře povrchu uhlíkových vláken. Začínají se prohlubovat drážky a vznikat mírné poruchy. Naproti tomu při 500 °C (obrázek 4.1.5) je vliv oxidace velmi výrazný. Poruchy jsou již po celém vlákně. Hluboké trhliny jsou táhlé a přestávají být zřetelné charakteristické drážky. Vlivem žíhání při 550 °C (obrázek 4.1.6) dochází k prvotnímu odstraňování narušeného povrchu vláken a vznikají poruchy spíše hlubší než rozsáhlé, čímž se povrch jakoby vyhlazuje. A na konec oxidace v 600 °C způsobí „jednotné“ zoxidování povrchu uhlíkových vláken, přičemž se zcela ztratí

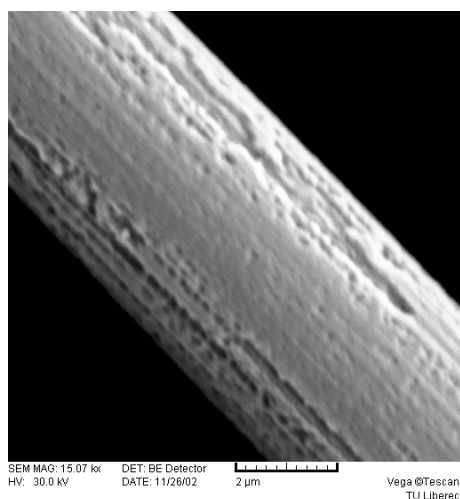
charakteristické drážky a vlákna jsou téměř hladká s občasnými poruchami. Podstatným faktem je zmenšení průměru takto upravených vláken.



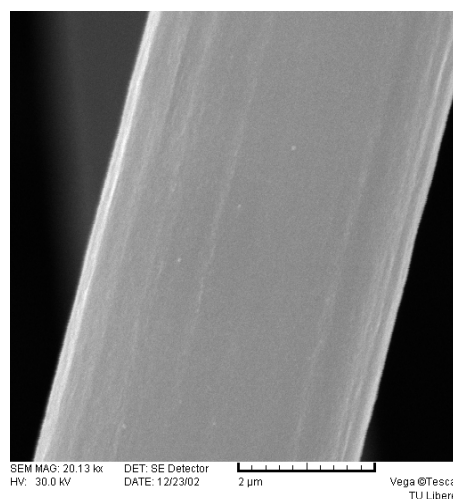
Obr. 4.1.3



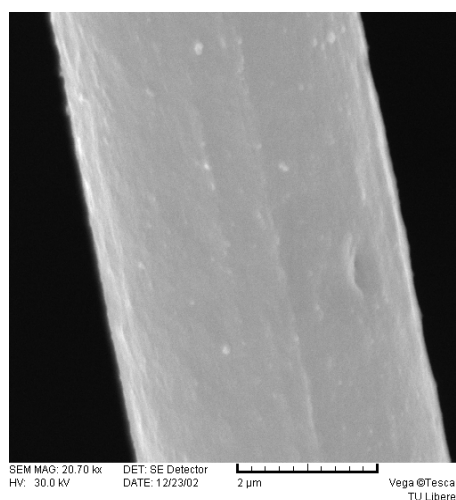
Obr. 4.1.4



Obr. 4.1.5



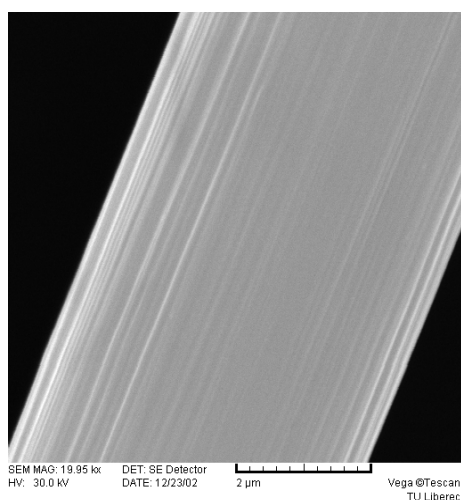
Obr. 4.1.6



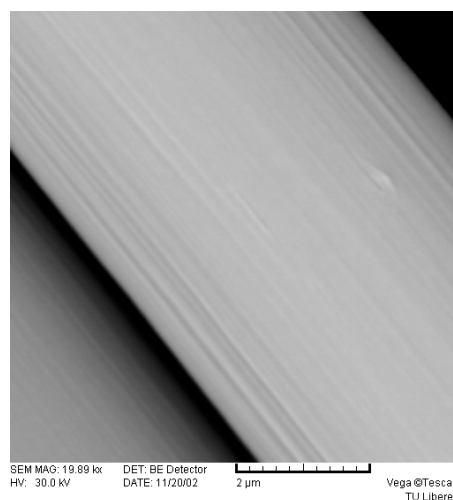
Obr. 4.1.7

Elektrolytickou oxidací byly způsobeny zřetelné změny pouze na vláknech, jež sloužila jako anoda (obrázek 4.1.8). A to z toho důvodu, že na této elektrodě dochází k oxidaci. Uhlíková vlákna mají výraznější drážkování (vyrýhovanější) oproti vláknům z katody (obrázek 4.1.9), které se vzhledově jeví shodné s vlákny vyčištěnými.

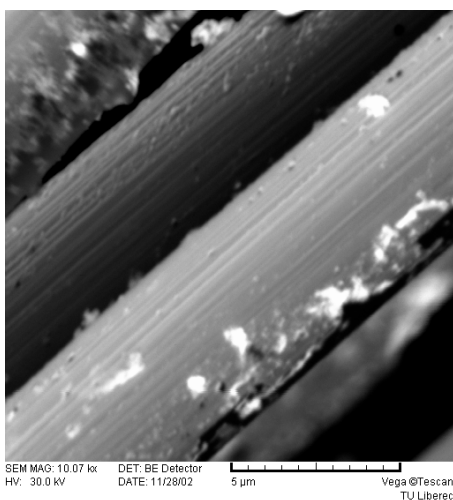
Vizuální změny jsou patrné na všech třech úpravách **bezproudovým pokovováním**. Ovšem, jak je patrné z obrázku 4.1.10, povlak stříbra na uhlíkových vláknech nedržel a vymýval se. Tento fakt může být zapříčiněn nedokonalým očištěním vláken. V případě chemického pomědování (obrázek 4.1.11), není jisté, zda se nejedná o částičky zbylé po senzibilování. SnCl_2 se silně absorbuje na vlákna a nedá se úplně odstranit ani dlouhodobým oplachováním. Potom by tedy k samotnému pomědění vláken nedošlo, což může být zapříčiněno ne příliš dlouhou životností lázně. Ovšem redukčním poniklováním (obrázek 4.1.12) se vytvořila na vláknech souvislá a téměř dokonalá vrstva Ni.



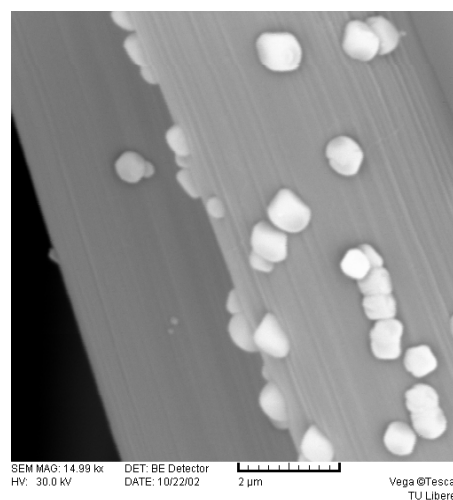
Obr. 4.1.8



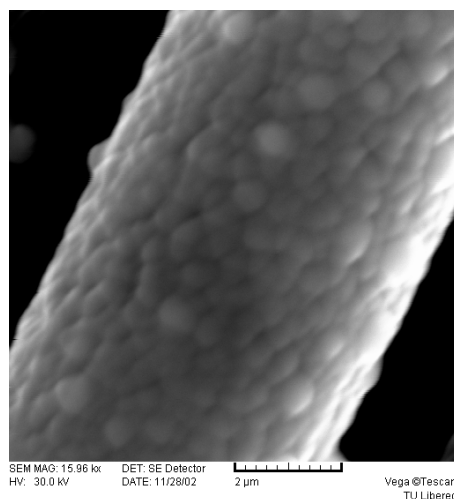
Obr. 4.1.9



Obr. 4.1.10

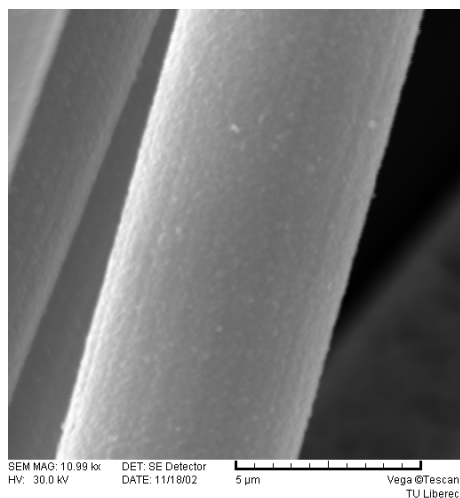


Obr. 4.1.11

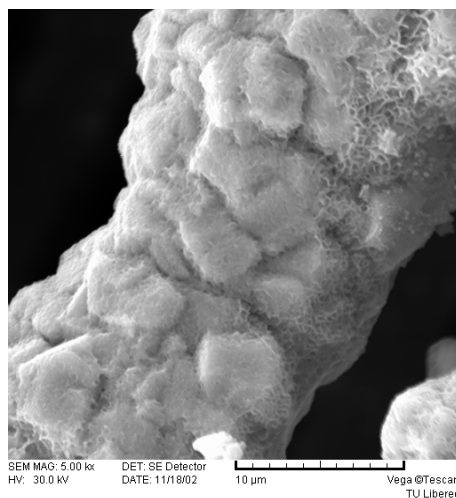


Obr. 4.1.12

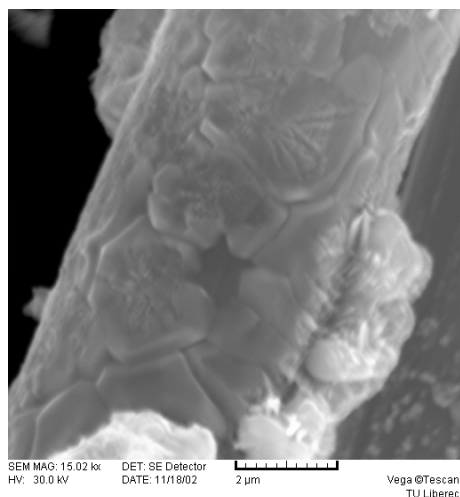
Ukázky vytvořených povlaků **elektrolytickým pokovováním** naznačují úspěšnější upravení povrchu uhlíkových vláken. Dokonce u galvanického poniklování (obrázek 4.1.13), je patrná stejnoměrná vrstva, což u tohoto způsobu není obvyklé. Tento fakt je viditelný na vláknech poměděných, kde se objevují souvislé (obrázek 4.1.15) i nesouvislé (obrázek 4.1.16) vrstvy. V případě nanášení zinku (obrázek 4.1.14) můžeme pozorovat opět výraznou nestejnou vrstvu. Ačkoli je elektrolytické pokovování rychlejší a levnější nežli chemické, je z daného důvodu méně preferováno.



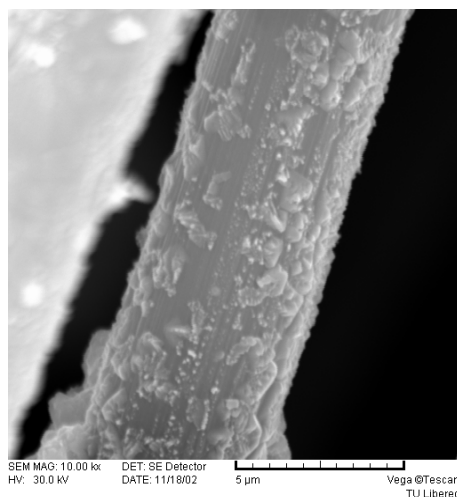
Obr. 4.1.13



Obr. 4.1.14



Obr. 4.1.15

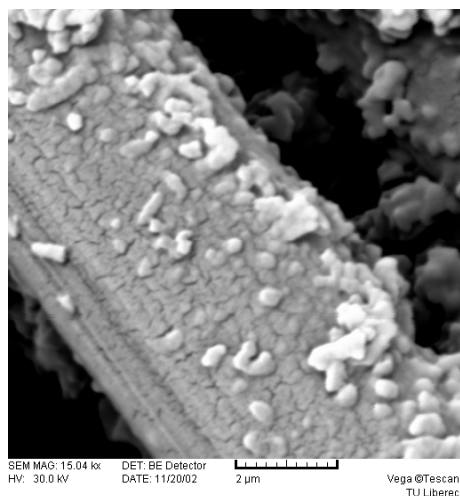


Obr. 4.1.16

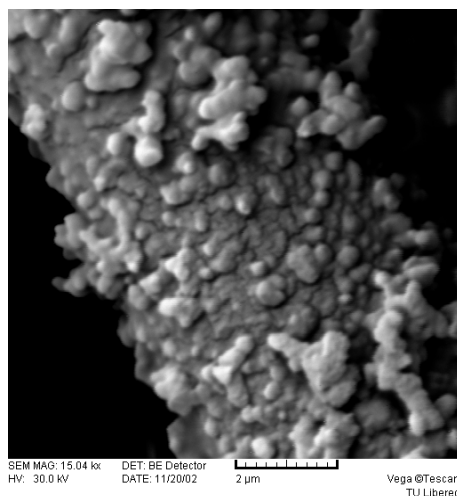
Vodivý polymer polyanilin nanosený na uhlíkových vláknech v menším (obrázek 4.1.17) i větším množství (obrázek 4.1.18) **elektrolytickou polymerací** se vyznačuje opět nestejnou vrstvou, i když v druhém případě není tato záležitost tak výrazná.

Ukázka uhlíkových vláken povrstvených **polymery z roztoku**, konkrétně polyamidem (obrázek 4.1.19) a polystyrenem (obrázek 4.1.20) dokazuje potažení vláken tenkou vrstvičkou. Přičemž u PS je tento film viditelně stejnoměrnější než u PAD, kde dochází k mezivlákněnému nahromadění polymeru.

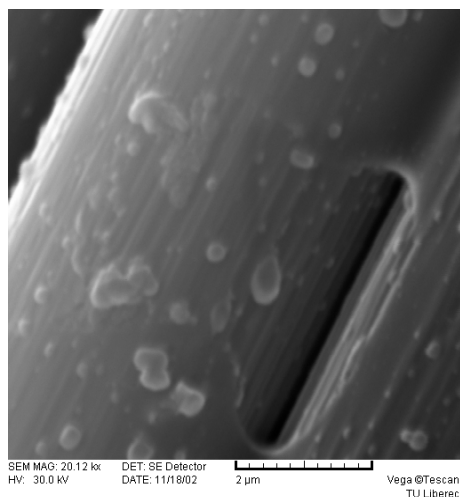
Jednou z nejrovnoměrnějších povrchových úprav je povlak vytvořený **plazmou** (obrázek 4.1.21). Tato vrstvička je také velmi tenká a nedochází zde k žádným viditelným shlukům či jiným vadám. Z makropohledu je ale viditelné, že je vytvořen povlak pouze z jedné strany vzorků.



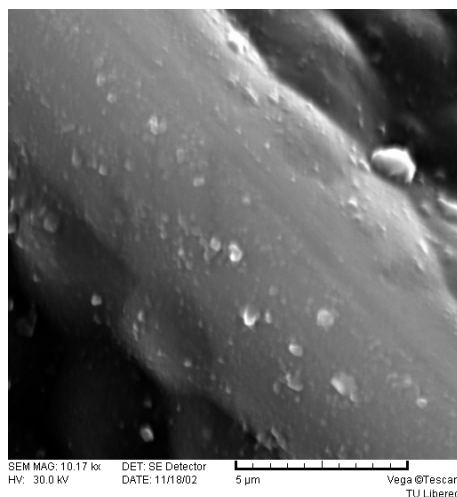
Obr.4.1.17



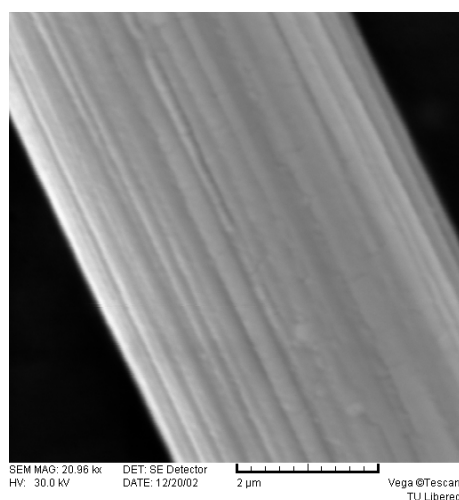
Obr. 4.1.18



Obr. 4.1.19



Obr. 4.1.20



Obr. 4.1.21

4.2 ZMĚNA PEVNOSTI UPRAVENÝCH UHLÍKOVÝCH VLÁKEN

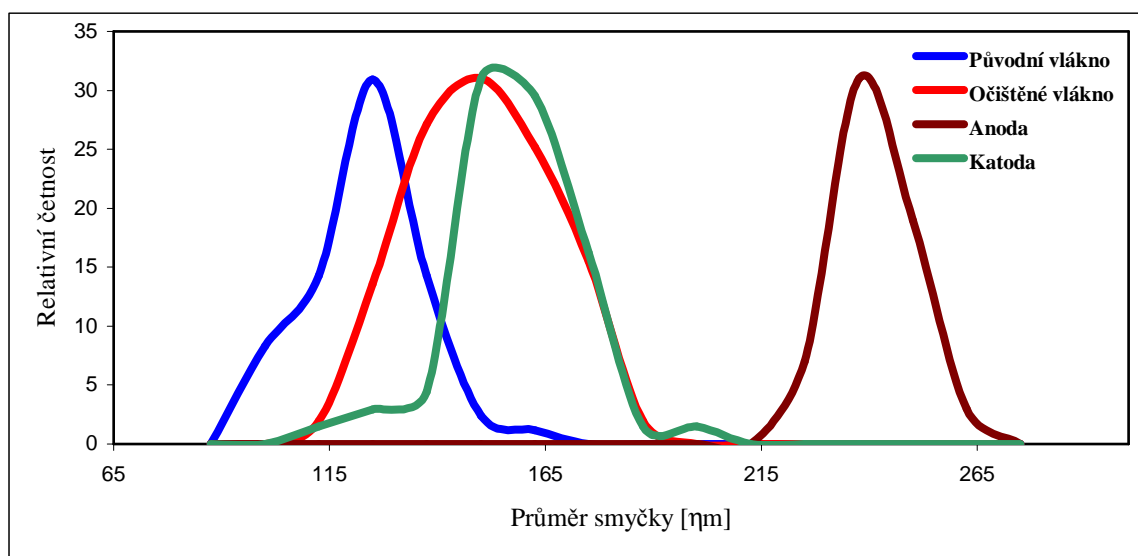
Pevnost uhlíkových vláken byla měřena pomocí smyčkového testu pouze na monofilech původních, očištěných a oxidací upravených vláken a to jak elektrolytickou, tak na vzduchu. Statistika vypočítaná z naměřených dat a histogramy jsou uvedeny v tabulkách v Příloze 1,2. Ostatní povrchové úpravy nedovolovaly z různých důvodů aplikovat metodu stanovení pevnosti monofilu na jinak povrstvených vláknech. Konkrétně v případě bezproudového a elektrolytického pokovování, jakož i elektrolytické polymerace, byla vlákna dosti srostlá k sobě. Vytvářela tuhý útvar a tím značně znemožnila ojednocení elementárního monofilu a docházelo tak k předčasné destrukci vlákna. Úprava vláken polymery z roztoku naprosto vylučovala i jakýkoli pokus o oddělení

elementárního vlákna, jelikož multifil byl zcela slepený a ztvrdlý vlivem vlastností polymerů. Jistou výjimku tvořila vlákna opatřená plazmovou povrchovou úpravou. Tato metoda vytvoří pouze povlak z jedné strany vláken a proto by nebylo možné naměřit odpovídající výsledky.

Změnu pevnosti upravených vláken **oxidací na vzduchu** vzhledem k vláknům původním ilustruje graf (obrázek 4.2.1) a to pomocí naměřených kritických průměrů smyčky. Tabulka četností je uvedena v Příloze 1. Hodnoty vypočítané z průměru smyčky jsou v tabulce 4.2.1.

	Původní vlákno	Očištěné vlákno	Anoda	Katoda
Pevnost [GPa]	12,52	10,30	6,41	9,78
Relativní pevnost	1,00	0,82	0,51	0,78
Délka vlákna [μm]	463	563	904	593
Tažnost [%]	4,32	3,55	2,21	3,37

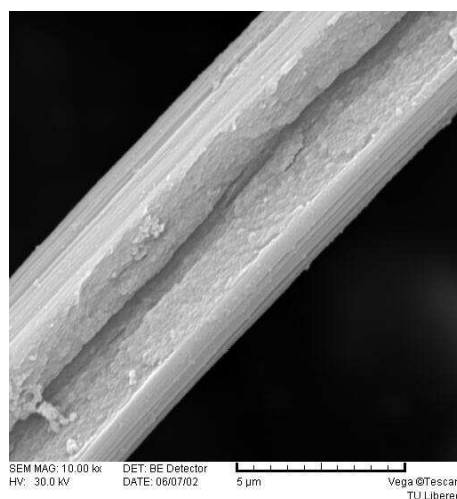
Tab. 4.2.1. Hodnoty vypočtené z průměru smyčky



Graf. 4.2.1. Změny průměru smyčky

Z naměřených dat je patrné, že uhlíková vlákna zbavená lubrikace jsou méně pevná nežli vlákna původní. A to ze zcela prostého důvodu. Povrch vláken je nechráněný a neustálým manipulováním při různých procesech jsou vlákna opotřebovávána a poničována. V případě změn pevnosti na anodě a katodě je jasné, že elektrolytická oxidace způsobila zoxidování a tím zhoršení pevnosti vláken z anody (obrázek 4.2.2). Pevnost

vláken z katody se příliš neliší od očištěných, jen široké rozpětí dat může opět souviset s manipulací s vlákny.



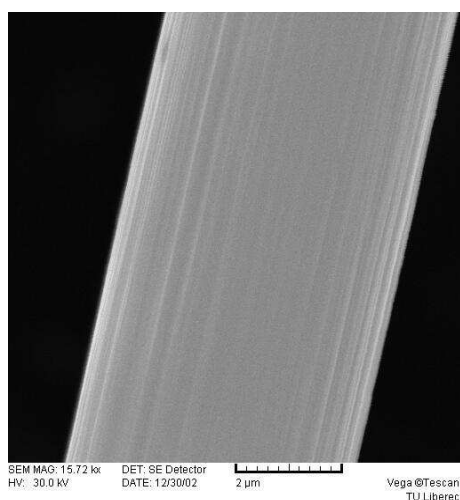
Obr. 4.2.2

Změnu pevnosti uhlíkových vláken upravených **oxidací na vzduchu** vzhledem k vláknům původním a očištěným znázorňuje graf (obrázek 4.2.3), opět pomocí naměřených kritických průměrů smyčky. Tabulka četností je uvedena v Příloze 1. Vypočítané hodnoty z průměru smyčky jsou v tabulce 4.2.2.

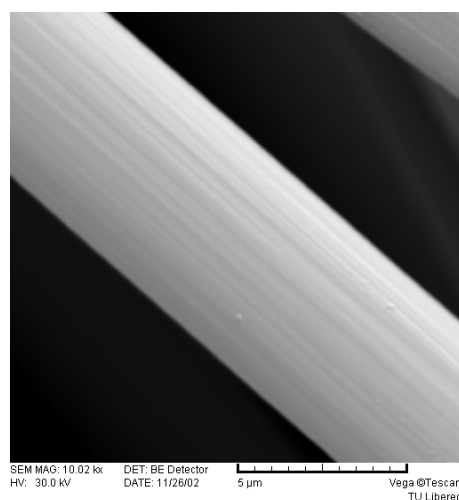
	Původní vlákno	Očištěné vlákno	250 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
Pevnost [GPa]	12,52	10,30	8,7	6,94	5,91	4,75	4,72
Relativní pevnost	1,00	0,82	0,7	0,55	0,47	0,38	0,38
Délka vlákna [µm]	463	563	666	835	982	1222	1228
Tažnost [%]	4,32	3,55	3,00	2,39	2,04	1,64	1,63

Tab. 4.2.2. Hodnoty vypočítané z průměru smyčky

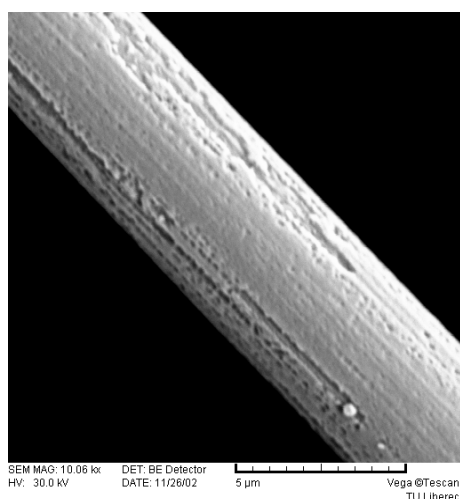
Z grafu je zřejmé, že uhlíková vlákna oxidací na vzduchu při 550 °C jsou již zcela zoxidovaná a mnohdy je jejich pevnost nižší než u vláken oxidovaných při 600 °C. Jak je patrné z obrázku 4.2.4 na některých vláknech žíhaných při 550 °C (obrázek 4.2.7) jsou poruchy častější než u žíhání při 600 °C (obrázek 4.2.8), což má vliv na posunutí křivky v grafu a také její šířku. Můžeme ale říci, že oxidace při těchto teplotách, má na vlákna relativně stejný dopad. Rozsáhlé narušení povrchu vláken v případě oxidace při 500 °C (obrázek 4.2.6) způsobuje široké rozpětí dat v grafu. Žíhání při nižších teplotách má vliv na pevnost spíše u vláken oxidovaných 450 °C (obrázek 4.2.5), kde její snížení způsobují opět vzniklé vady. Ale u vláken oxidovaných při 250 °C (obrázek 4.2.4) hraje jistou roli manipulace s vlákny, jež je negativním faktorem při všech zkouškách.



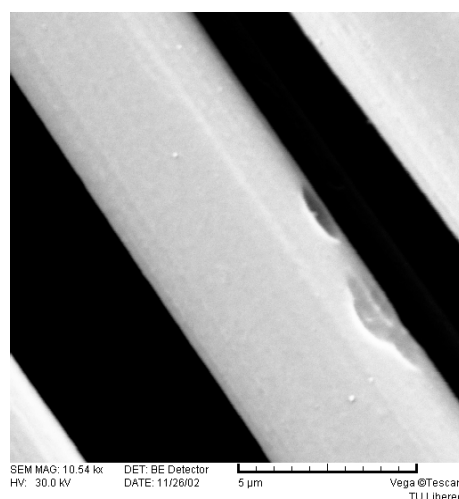
Obr. 4.2.4



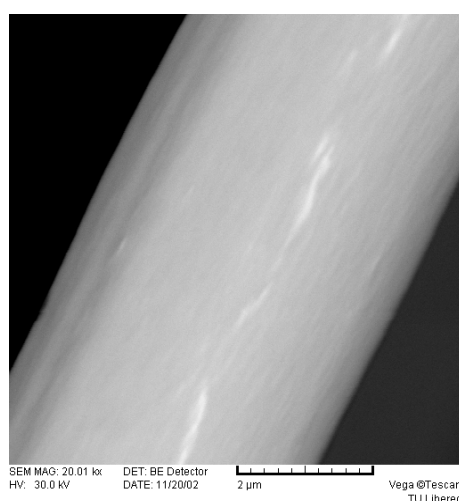
Obr. 4.2.5



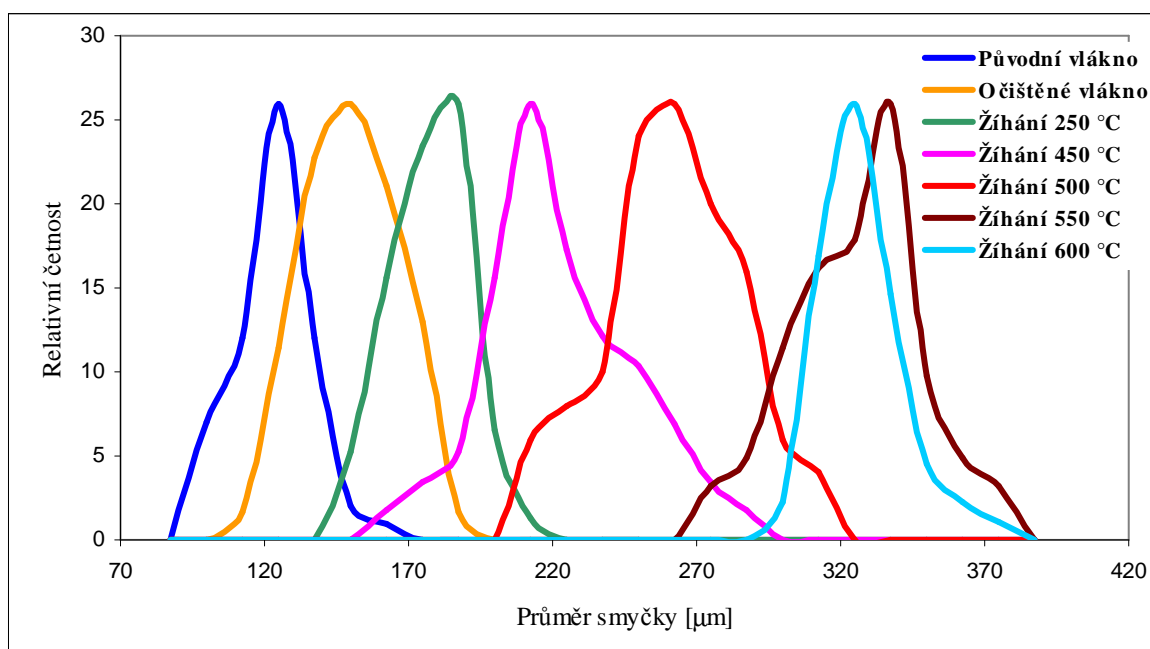
Obr. 4.2.6



Obr. 4.2.7



Obr. 4.2.8



Graf. 4.2.3. Změny průměru smyčky

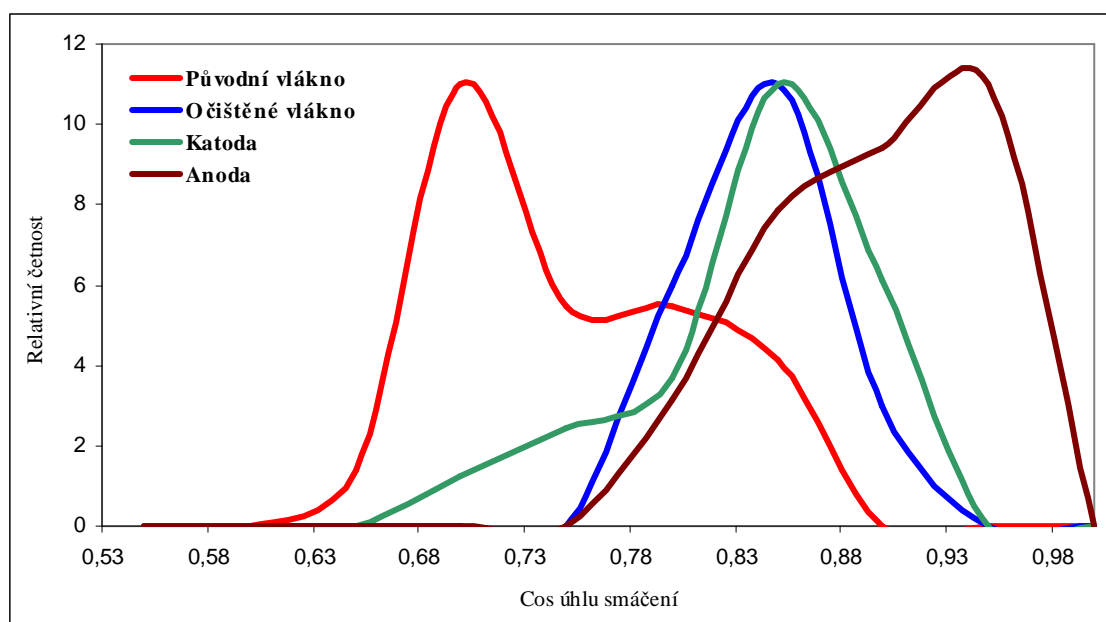
4.3 ZMĚNA SMÁČIVOSTI UPRAVENÝCH UHLÍKOVÝCH VLÁKEN

Úhel smáčení uhlíkových vláken glycerinem byl měřen pomocí obrazového analyzátoru Lucia G. Proměřována byla vlákna původní, očištěná a oxidovaná elektrolyticky i na vzduchu. Statistika vypočítaná z přepočítaných úhlů smáčení na cosiny je uvedena v tabulkách v Příloze 1. Ze stejného důvodu, jako je uveden v oddíle 4.2 nebyla tato metoda aplikována na jinak upravená vlákna.

Změnu smáčivosti uhlíkových vláken, **elektrolyticky oxidovaných** ve srovnání s původními a očištěnými, ilustruje graf (obrázek 4.3.1) naměřených úhlů kontaktů. Tabulka četností je uvedena v Příloze 1. Hodnoty vypočítané z cos úhlů smáčení jsou v tabulce 4.3.1.

Kritická povrchová energie [mJ/m^2]	Původní vlákno	Očištěné vlákno	Katoda	Anoda
Wu	39,90	52,80	54,10	57,00
Girifaldo a Good	46,60	54,60	55,60	57,90
Neumann	49,10	55,50	56,40	58,30

Tab. 4.3.1. Hodnoty vypočítané z cos úhlu smáčení

Graf. 4.3.1. Změny úhlu smáčení θ

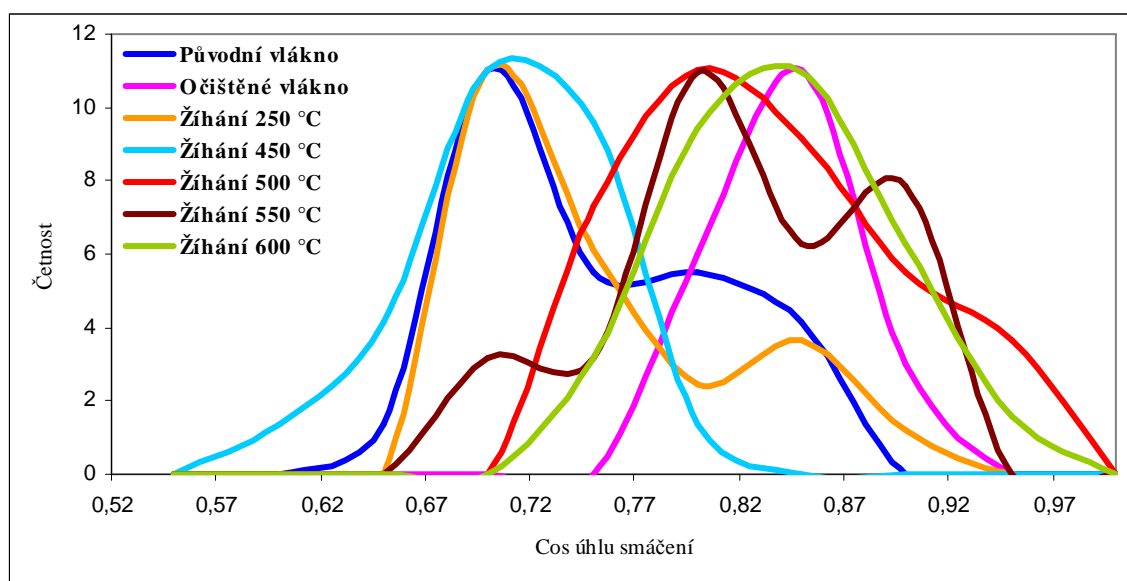
Lepší smáčivost očištěných uhlíkových vláken oproti původním, lze vysvětlit odkrytím funkčních skupin, jež jsou tak zpřístupněny pro smáčení glycerinem. Mohou se zde tak tvořit např. vodíkové vazby (vodíkové můstky). Na rozdíl od nevyčištěných, kde jsou funkční skupiny zakryty sizingem.

Na katodě dochází při elektrolyze k redukci některých karboxylových skupin s čímž může být spojeno širší rozpětí dat. Může tomu být i díky manipulaci s vlákny. Smáčení se zřetelně oproti očištěným vláknům nemění. Konečný stav není zcela jasný ani z literatury. Na anodě dochází k oxidaci a tvoří se tak pravděpodobně větší množství - COOH skupin. Smáčení dosahuje maxima [2].

Změnu smáčivosti uhlíkových vláken, **oxidovaných na vzduchu** ve srovnání s původními a očištěnými, ilustruje graf (obrázek 4.3.2) naměřených úhlů kontaktů. Tabulka četností je uvedena v Příloze 1. Hodnoty vypočítané z cos úhlu smáčení jsou v tabulce 4.3.2.

Kritická povrchová energie [mJ/m^2]	Původní	Očištěné	250 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
Wu	39,90	52,80	41,20	40,10	49,70	49,20	52,90
Girifaldo a Good	46,60	54,60	47,20	46,70	52,30	52,00	54,60
Neumann	49,10	55,50	49,70	49,30	53,70	53,50	55,60

Tab. 4.3.2. Hodnoty vypočítané z cos úhlu smáčení

Graf. 4.3.2. Změny úhlu smáčení θ

Podle literatury [2] dochází při žihání na 250 °C k odbourávání silně kyselých karboxylů, počet funkčních skupin se tedy zřetelně sníží a tím se zhorší smáčení. Při 450 °C se odbourávají anhydridy, slabě kyselé karboxyly a laktony, čímž se mírně sníží možnost smáčení. Při 500 °C dochází k oxidaci vzduchem a tvoří se =O skupiny, jenž mohou lépe interagovat s –OH skupinami glycerinu a smáčení se tedy zlepší. Zároveň se zdrsňuje povrch uhlíkových vláken, čímž se dá vysvětlit širší rozpětí dat $\cos \theta$ smáčení. Záleží totiž na které místo na vlákně kypka glycerinu přilnula, jestli na rozsáhlou trhlinu, či méně narušené místo. Nad 550 °C se oxidace zrychluje, na povrchu vláken jsou hlubší poruchy a rozpětí dat se ještě zvětší. Při 600 °C je povrch již “jednotně” zoxidován. Povrch vláken je hladší, průměr vláken je nižší. Rozpětí dat se zužuje.

5 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo aplikovat několik typů povrchových úprav na uhlíková vlákna a následně zkoušené úpravy hodnotit.

Použita byla uhlíková vlákna Tenax IMS 5131 od firmy AKZO. Vyzkoušeno bylo sedm typů povrchových úprav. Experiment byl proveden v rámci katedry chemie TU v Liberci. Uhlíková vlákna byla dále snímána na rastrovacím elektronovém mikroskopu Vega. Z pořízených obrázků byly hodnoceny vizuální změny na upravovaných vláknech na jejichž základě byla vybrána uhlíková vlákna s použitelnou povrchovou úpravou k dalším hodnotícím experimentům. Byla využita metoda přímého snímání úhlu smáčení modelovou kapalinou (glycerin) s využitím optického zařízení se softwarovým vybavením Lucia G a také metody smyčkového testu, jež byl proveden na projekčním mikroskopu Lanametr MP3. Hodnotícími experimentálními technikami je vybavena katedra textilních materiálů TU v Liberci.

Při aplikaci povrchových úprav vznikaly určité problémy. V případě chemického pokovování to byla složitost celého procesu, počínaje přípravou samotné lázně. I po přesném dodržení návodu z literatury experimenty nevyšly a musely být v některých případech upravovány. U chemického stříbření došlo z neznámých důvodů k vymývání povlaku, i když se tento experiment provozuje i v rámci cvičení z chemie. Podle diplomové práce P. Suchana mělo chemické poměďování trvat 15 minut. V daném případě nebyly na vláknech pozorovány žádné změny a proces na konec trval 60 minut. Niklovacích lázní bylo vyzkoušeno několik, jelikož zde byl problém s životností lázně. Elektrolytické pokovování způsobilo jisté problémy pouze v záležitosti oddělení elektrod v kádince. Řešením byla roletka vyrobená z textilního bavlněného plátna. Této povrchové úpravě se dá vyčíst pouze velmi nestejnoměrný povlak na celé ploše multifilu, protože jinak je proces rychlý, jednodušší a levnější. Vodivý polymer polyanilin provázela jistá improvizace z důvodu toho, že v literatuře nebyla uvedena přesná receptura. V případě povrstvení plazmovou metodou byla spolupráce s Žitavskou univerzitou poněkud zdlouhavější. U oxidace na vzduchu je nevýhodou opět doba procesu.

Ze všech vyzkoušených povrchových úprav byly vybrány k dalšímu zkoumání vlákna upravená elektrolytickou oxidací a oxidací na vzduchu. Porovnávala se vždy s vlákny původními a očištěnými.

Z naměřených úhlů smáčení byly vypočítány jejich cosiny. Ty byly dále použity pro výpočty krytické povrchové energie. V tomto experimentu byla původně použita ještě

jako modelová kapalina destilovaná voda, avšak ta způsobovala problém ve vyhodnocení výsledků. Vzniklé kapiláry tvořily složitý a dosud neprodiskutovaný útvar. Výsledky byly zpracovány na základě vstupních dat v programu Microsoft Excel 98 a QC Expert. Na základě zjištěných údajů je zřejmé, že maxima dosahuje smáčení při elektrolytické oxidaci a je mnohem výraznější než u oxidace na vzduchu.

Z naměřených průměrů smyčky byly dále vypočítány hodnoty jako pevnost, tažnost a délka vlákna ve smyčce. Výsledky byly zpracovány v programu Microsoft Excel 98. Ze zjištěných údajů je patrné, že odstraněním povrchové úpravy uhlíkových vláken se snižuje jeho pevnost, což se zhoduje s tím, za jakým účelem je povrchová úprava aplikována.

Do budoucna bych doporučovala využití následujících poznatků z diplomové práce:

- ❖ vyřešit problematiku smáčení uhlíkových vláken destilovanou vodou pomocí matematických modelů
- ❖ eliminovat srůstání a slepování povrchových úprav povrstvováním jednotlivých polymerů
- ❖ zdokonalit aplikaci povrchové úpravy plazmou ze všech stran vzorku
- ❖ ujistit se o dokonalém vyčištění vláken před aplikací povrchové úpravy
- ❖ vyřešit odstranění silně absorbovaného senzibilizačního roztoku
- ❖ zestejnoměrnit tloušťku povrchové úpravy redukcí časového intervalu povrstvování
- ❖ věnovat se ve větší míře budoucnosti vodivých polymerů

V minulosti byly uhlíkové materiály vyráběny tak, aby odpovídaly určitému požadavku. Je jasné, že dnes výzkumná úsilí jistým způsobem pokročila. Přešlo se ze situace, kdy je hledán nový materiál, k situaci, kdy se pro materiály hledají nová využití.

6 LITERATURA

- [1] Legendre, A.: Uhlíkové materiály, překlad Jan Jehlička, 2001
- [2] Grégr, J.: Uhlíková vlákna, KCH, TU v Libereci, 2002
- [3] Suchan, P.: Diplomová práce, VŠ CHT v Pardubicích, 1983
- [4] Tenax fibers, GMBH&Co.KG – prospekty firmy, 1999
- [5] Scola, D.A.; Brooks, C.S.: Surface Aspects of New Fibers, Boron, Silicon, Carbide and Graphite, 25th Annual Technical Conference, Reinforcement Plastics/Composites Division, 1970
- [6] Ko, Y.S.; a kol.: Carbon 86, sb. Konf. Baden – Baden, 1986
- [7] Roháčková, I.: Diplomová práce, TU v Liberci, 1999
- [8] Sodomka, L.: Uhlíková vlákna a jejich struktura, technologie, vlastnosti a použití, výzkumná zpráva, VŠST Liberec, 1994
- [9] Palán, M.: Zpracovatelské vlastnosti speciálních vláken, KTM, TU v Liberci, 1999
- [10] Seminář o uhlíkových materiálech, přednášky postgraduálního studia, KTM, TU v Liberci, 1998
- [11] Edie, D.D.; Hayes, G.F.; Rust, G.H.; Fain, C.C.: High Temperatures-High Pressures 22, 289 (1990)
- [12] Klett, J.W.; Edie, D.D.: Carbon 33, 1485 (1995)
- [13] Rothschein, K.: Plasty a kaučuk 25, 81-90 (1998)
- [14] Diefendorf, R.J.: AFML-TR-72-133-part II, str. 40, 1973
- [15] Neckář, B.: Morfologie a strukturní mechanika obecných vláknenných útvarů, TU v Liberci, 1998
- [16] VEGA REM, uživatelská příručka, TESCAN
- [17] LUCIA VERZE 3, uživatelská příručka, Laboratory Imaging
- [18] Polyanilin a Polypyrrol - dva představitelé vodivých polymerů, Chemické listy 1995, 484-492 (2001)
- [19] Baldrián, J.; Pleštil, J.: výzkumné zprávy ÚMCH / ČSAV, Mono 1-74, 1-75
- [20] Schejbalová, H.; Horynová, H.; Kopecká, O.: Příklady a úlohy z chemie, TU v Liberci, 1996
- [21] Textilie na prahu nového tisíciletí; Louda, P.; Špatenka, P.; Hobstein, F.: Fyzikální metody úpravy povrchu textilních povrchů, 2002

-
- [22] Da Silva, J.L.; Johnson, D.J.: Flexular studies of carbon fibres, Int. Symp. on Carbon, Toyohashi, Japan, 1982, Pap. No. 3A08
- [23] Langley, M.: Carbon fibers in engineering Me Graw Hill, 1973
- [24] Šilcová, M.: Diplomová práce, TU v Liberci, 2001
- [25] Sodomka, L.: Oznámení o zveřejnění přihlášky vynálezu, Praha 1990
- [26] Macková, L.: Diplomová práce, TU v Liberci, 2000
- [27] Lukáš, D.: Teorie netkaných textilií, TU v Liberci, 1997
- [28] Bareš, R.A.: Kompozitní materiály, SNTL, Praha, 1998
- [29] Fox, H.; Zisman, W.A.: Journal of Colloid Interface, Science 5, str. 514, 1950
- [30] Škeřík, J.: Praktické elektrotechnické příručky, svazek 42, 1982
- [31] Folprechtová, D.; Grégr, J.; Meduna, F.: Chemie, Návody na cvičení, KCH, TU v Liberci, 2002
- [32] SCD 030, uživatelská příručka, Tesla
- [33] Sodomka, L.; Dančová, O.: Výzkumné zprávy, Uhlíková vlákna pro kompozity a jejich základní vlastnosti, Liberec 1990
- [34] <http://www.harperintl.com/carbon.htm>
- [35] Soukupová, V.; Grégr, J.; Semanová, G.: STRUTEX, 9. mezinárodní konference, sborník přednášek str. 309-318, ISBN 80-7083-668-7, Liberec, 2002
- [36] Šepsová, K.: Diplomová práce, TU v Liberci
- [37] Vacík, J. a kolektiv.: Přehled středoškolské chemie, Praha, 1993

7 PŘÍLOHY

Příloha 1: Statistika naměřených dat

Příloha 2: Histogramy

Příloha 3: Přehled adres firem vyrábějících uhlíková vlákna

Příloha 4: Ukázky SEM obrázků z REM Vega

Příloha 5: Kuličkové modely PAD 6 a PS

PŘÍLOHA 1: Statistika naměřených průměrů smyčky:

(statistika byla vypočítána na základě šedesáti měření)

	Původní vlákno	Očištěné vlákno	250 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
Průměr smvčkv[um]	123,5	150,2	177,7	222,7	261,9	325,8	327,5
Směrodatná odchylka	13,3	16,5	13,9	25,9	23,8	22,6	14,8
Variační koeficient [%]	10,8	11,0	7,8	11,6	9,1	6,9	4,5
Confidence	3,4	4,2	3,5	6,6	6,0	5,7	3,7

	Původní vlákno	Očištěné vlákno	Anoda	Katoda
Průměr [um]	123,5	150,2	241,2	158,1
Směrodatná odchylka	13,3	16,5	9,3	14,8
Variační koeficient [%]	10,8	11,0	3,8	9,3
Confidence	3,4	4,2	2,4	3,7

Statistika vypočítaných cos úhlů smáčení:

(statistika byla vypočítána na základě dvaceti měření)

	Původní vlákno	Očištěné vlákno	250 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
Průměr cos [°]	0,753	0,843	0,758	0,713	0,836	0,825	0,843
Směrodatná odchylka	7,572	3,864	7,643	6,008	7,123	6,936	5,973
Variační koeficient [%]	0,057	0,033	0,058	0,043	0,060	0,057	0,050
Confidence	0,025	0,014	0,025	0,019	0,026	0,025	0,022

	Původní vlákno	Očištěné vlákno	Anoda	Katoda
Průměr cos [°]	0,753	0,843	0,896	0,838
Směrodatná odchylka	7,572	3,864	5,205	6,367
Variační koeficient [%]	0,057	0,033	0,047	0,053
Confidence	0,025	0,014	0,020	0,023

Tabulky četností pro data naměřená smyčkovým testem:

	ČETNOST						
Průměr smyčky [μm]	Původní vlákno	Očištěné vlákno	250 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
100	7	0	0	0	0	0	0
112,5	12	1	0	0	0	0	0
125	26	7	0	0	0	0	0
137,5	12	14	0	0	0	0	0
150	2	16	4	0	0	0	0
162,5	1	13	12	1	0	0	0
175	0	8	18	2	0	0	0
187,5	0	1	20	3	0	0	0
200	0	0	5	9	0	0	0
212,5	0	0	1	15	3	0	0
225	0	0	0	10	4	0	0
237,5	0	0	0	7	5	0	0
250	0	0	0	6	12	0	0
262,5	0	0	0	4	13	0	0
275	0	0	0	2	10	2	0
287,5	0	0	0	1	8	3	0
300	0	0	0	0	3	7	2
312,5	0	0	0	0	2	10	15
325	0	0	0	0	0	11	23
337,5	0	0	0	0	0	16	13
350	0	0	0	0	0	6	4
362,5	0	0	0	0	0	3	2
375	0	0	0	0	0	2	1

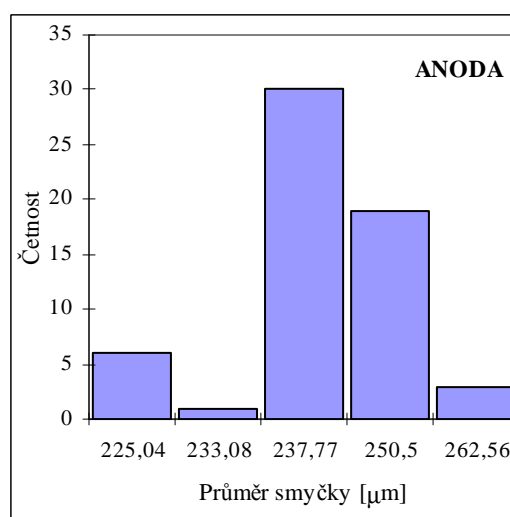
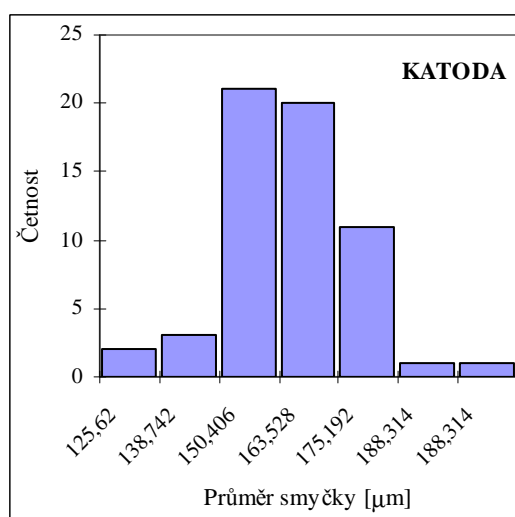
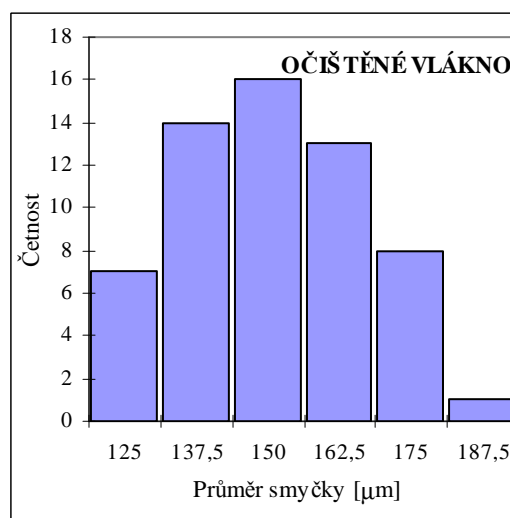
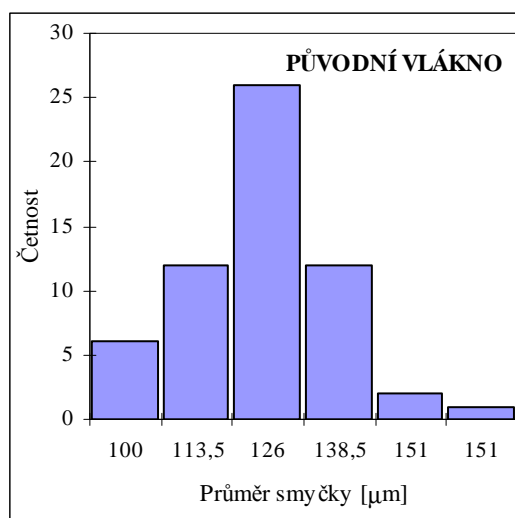
Průměr smyčky [μm]	ČETNOST			
	Původní vlákno	Očištěné vlákno	Anoda	Katoda
100	7	0	0	0
112,5	12	1	0	1
125	26	7	0	2
137,5	12	14	0	3
150	2	16	0	21
162,5	1	13	0	20
175	0	8	0	11
187,5	0	1	0	1
200	0	0	0	1
212,5	0	0	0	0
225	0	0	7	0
237,5	0	0	31	0
250	0	0	19	0
262,5	0	0	3	0

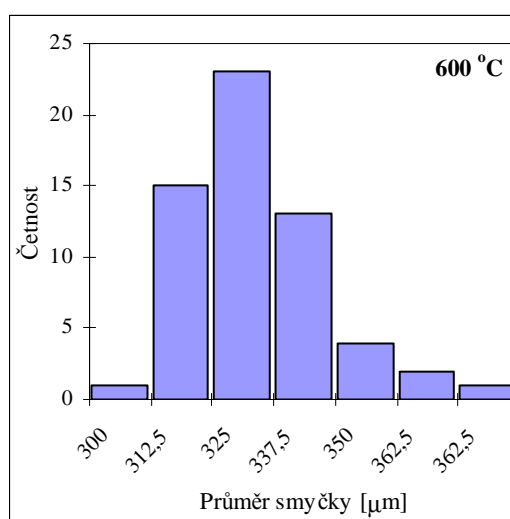
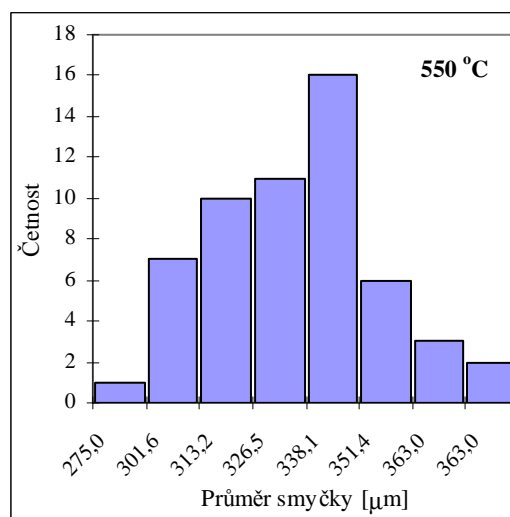
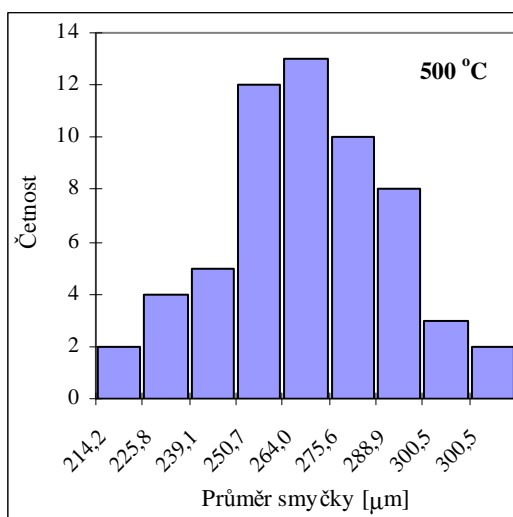
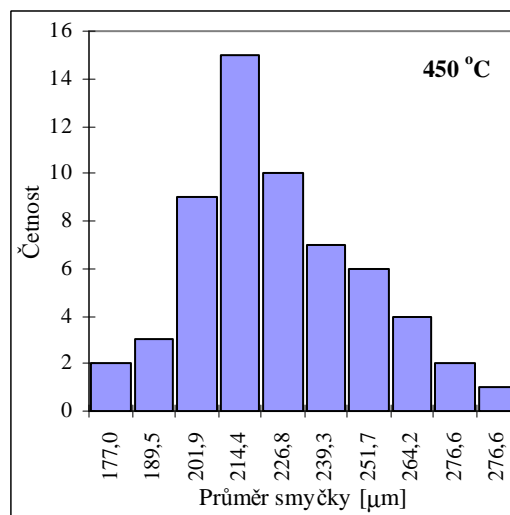
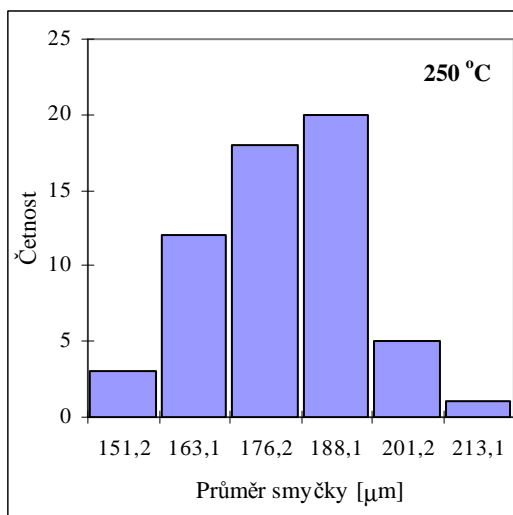
Tabulky četností pro vypočítané cosiny úhlů smáčení:

	ČETNOST						
Cos [°]	Původní vlákno	Očištěné vlákno	250 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
0,6	0	0	0	1	0	0	0
0,65	1	0	0	3	0	0	0
0,7	8	0	9	8	0	2	0
0,75	4	0	5	7	4	2	2
0,8	4	6	2	1	6	7	6
0,85	3	11	3	0	5	4	7
0,9	0	3	1	0	3	5	4
0,95	0	0	0	0	2	0	1

Cos [°]	ČETNOST			
	Původní vlákno	Očištěné vlákno	Anoda	Katoda
0,6	0	0	0	0
0,65	1	0	0	0
0,7	8	0	0	1
0,75	4	0	0	2
0,8	4	6	2	3
0,85	3	11	5	9
0,9	0	3	6	5
0,95	0	0	7	0

PŘÍLOHA 2: Histogramy z hodnot naměřených smyčkovým testem

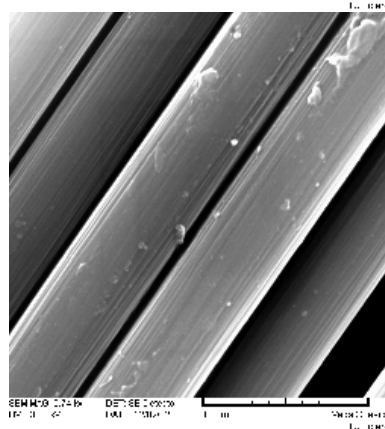
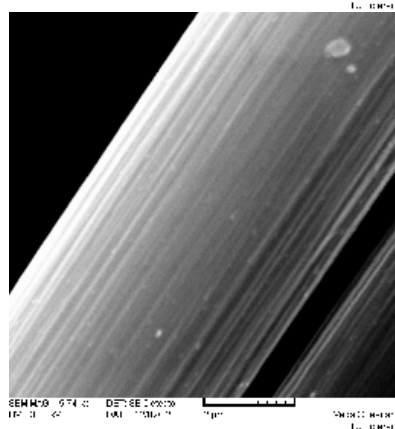
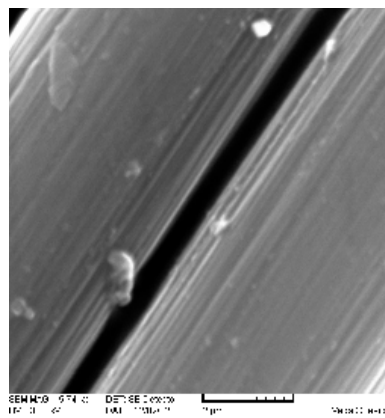
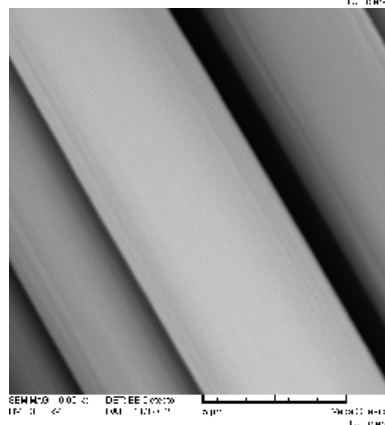
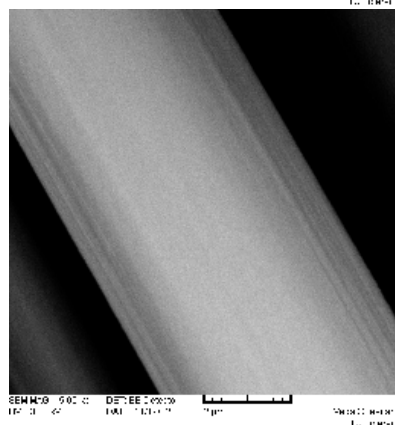
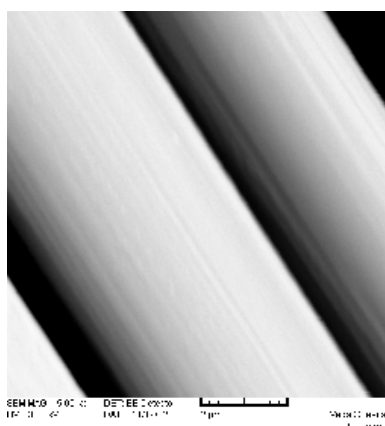




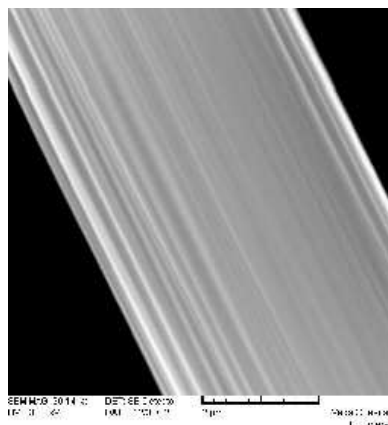
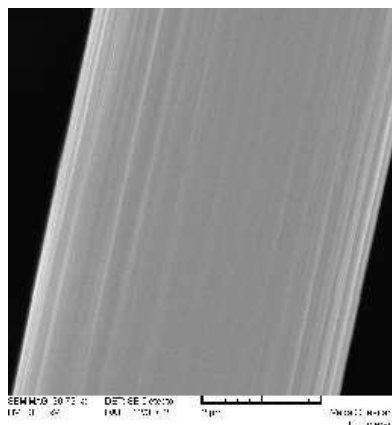
PŘÍLOHA 3: Adresy firem vyrábějících uhlíková vlákna

- ❑ **Zoltek Materials Group**
9151 B Rehco Road
San Diego, CA 92121
- ❑ **Acordis**
Wstervoortsedijk 73, 6827 AV
6800 TC Amhem, The Netherlands
- ❑ **TEK INC.**
2100 Rexford Road, Suite 216
Charlotte, NC 28211, America
- ❑ **SGL Carbon Group**
Werner-von-Siemens-Strasse 108
D-86405, Meitingen, Germany
- ❑ **HARPER IMT**
West Drulard Ave
Lancaster, NY 14086-1698
- ❑ **Grafil INC**
Head office
5900 88th Street
Sacramento, CA 95828
- ❑ **FAR EAST**
Mitsubishi RAYON GO.; LTD
Pyrofil Deptment.6-41, Konan 1-Chome
Minato-Ku, Tokyo, 108-8506, Japan
- ❑ **Fluor Corporation**
One Enterprise Drive
Aliso Viejo CA 92656-2606
- ❑ **Conoco Philips**
600 North Dairy Ashford (770-79-1175)
P.O.BOX 2197
Houston, Texas

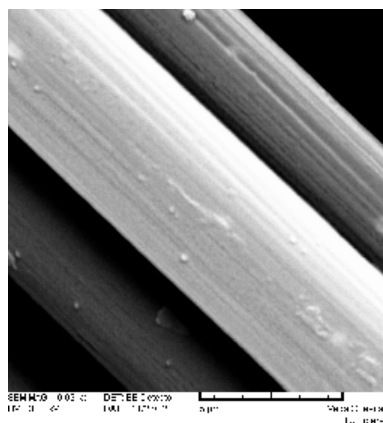
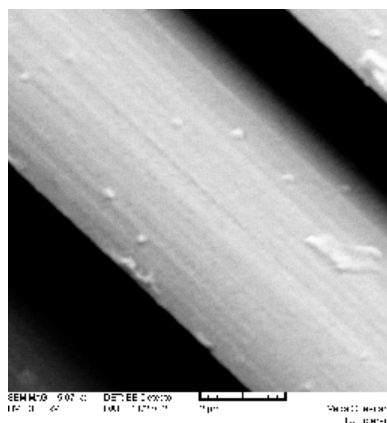
- ❑ **Toray LTD**
2-1, Nihonbashi-Muromachi
Chuo-Ku, Tokyo 103-8666, Japan
- ❑ **Cytec Carbon Fibers LCC**
7139 Augusta Road
Piedmont, SC 29673
- ❑ **Toho Rayon Co., Ltd**
3-9, Nihonbashi 3-Chome
Chuo-Ku, Tokyo 103-8247, Japan
- ❑ **Mind Branch Inc.**
160 Water St.
Willianstown, MA, 01267
- ❑ **UVICOM Ltd.**
5, Kolontsova st., Mytisch
Moscow, 141009, Russia
- ❑ **Fanshan**
4128 N. Sunset Cliff Place Tucson
AZ 85750, USA
- ❑ **BCC Inc.**
25 Van Zant Street, Suite 13
Norwalk, Connecticut
06855-1781
- ❑ **Ventura Brazil**
Rua Taque Velho, 2069
Sao Paulo –SP-02251-002, Brazil

[illegible]

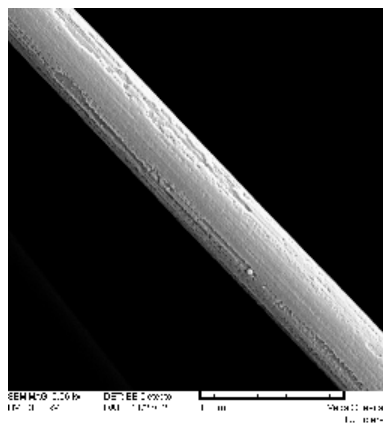
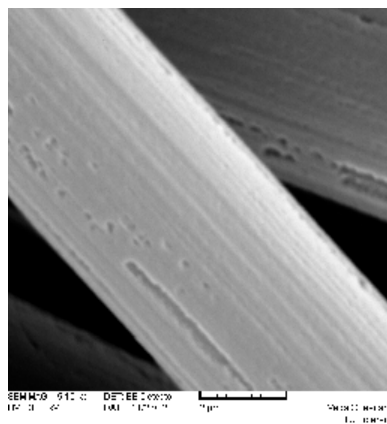
250 °C:



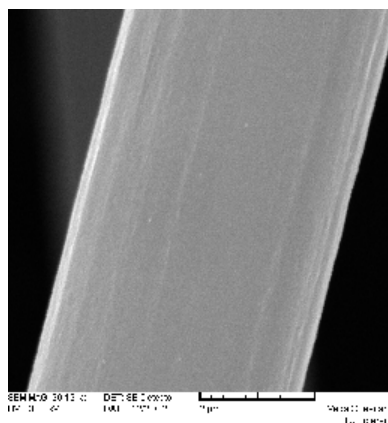
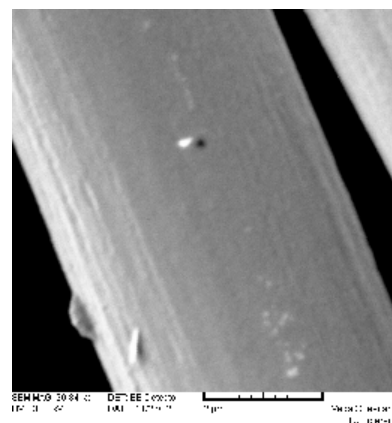
450 °C:



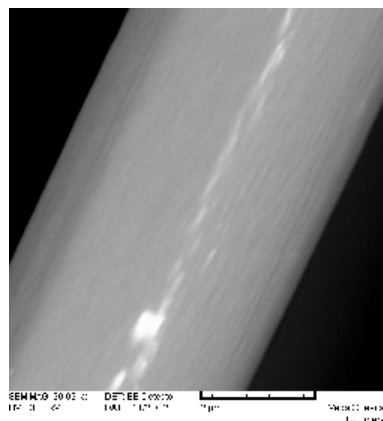
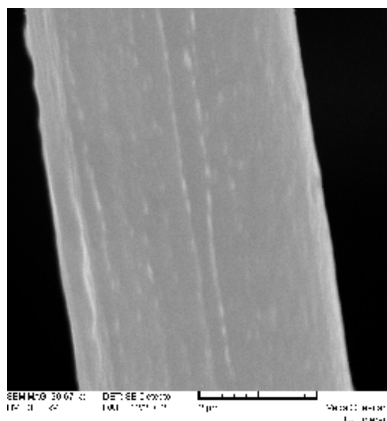
500 °C:



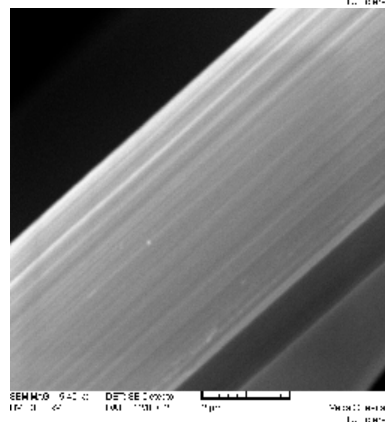
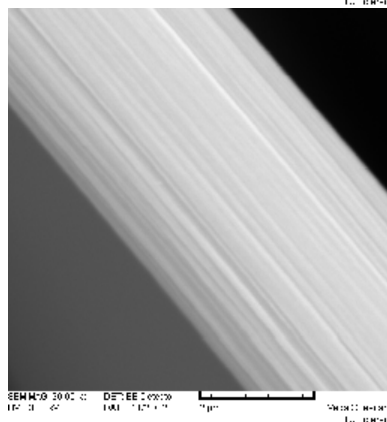
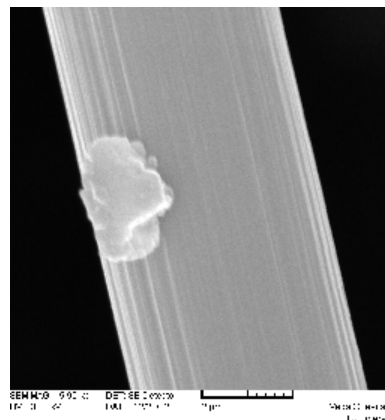
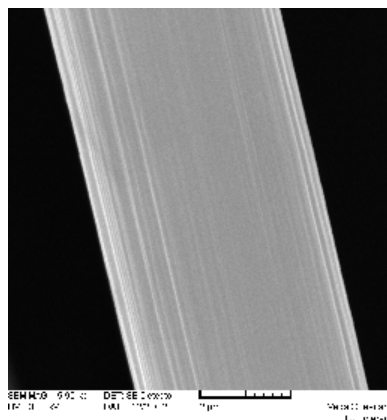
550 °C:



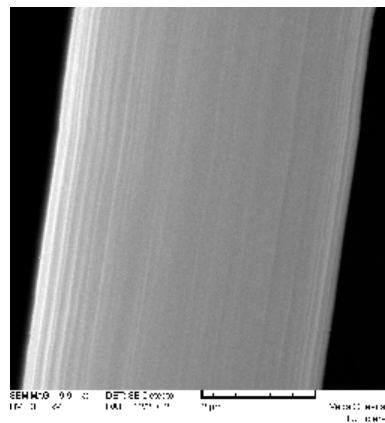
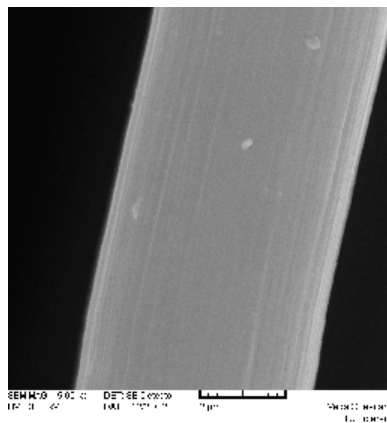
600 °C:



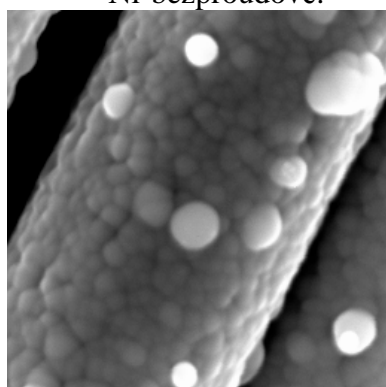
Anoda:



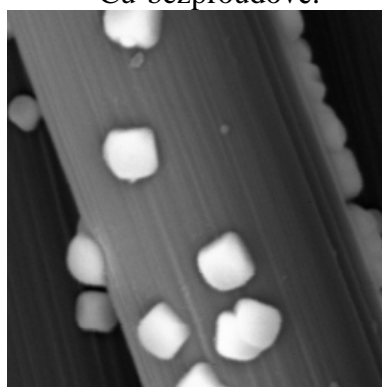
Katoda:



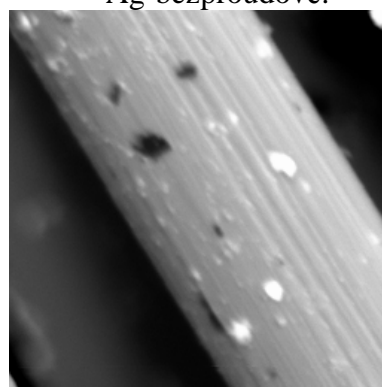
Ni-bezproudově:



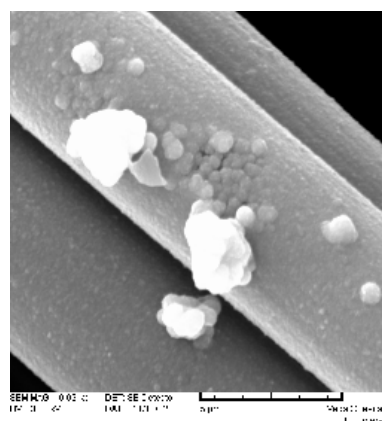
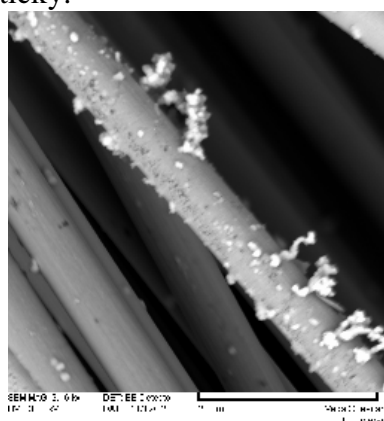
Cu-bezproudově:



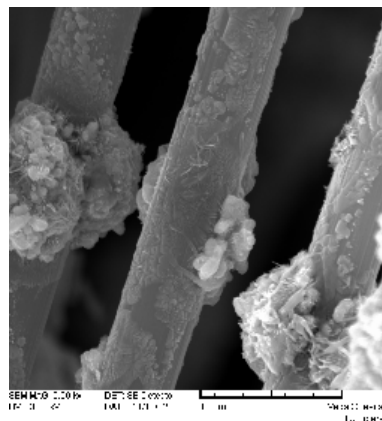
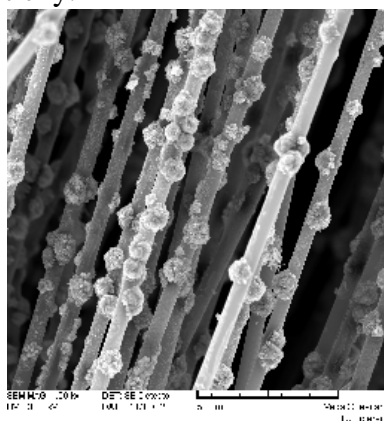
Ag-bezproudově:



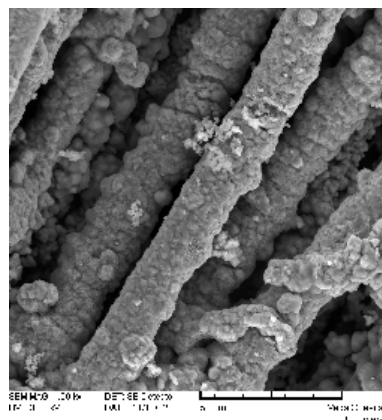
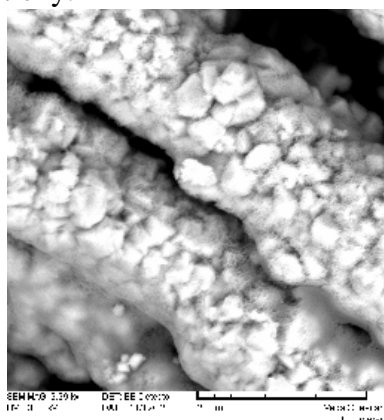
Ni-elektrolyticky:

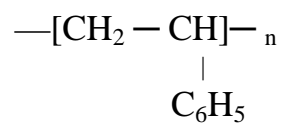


Cu-elektrolyticky:

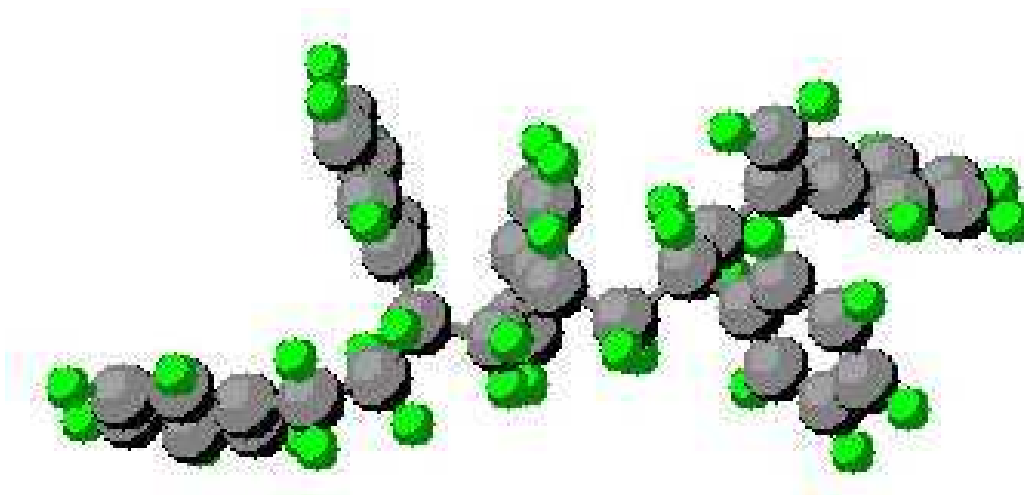
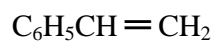


Zn-elektrolyticky:

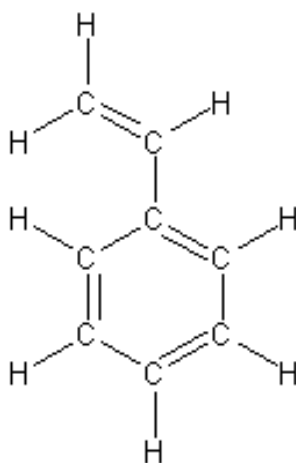


PŘÍLOHA 5: Polystyren (připravuje se polymerací styrenu)

- kuličkový model:

**Styren** (vinylbenzen)

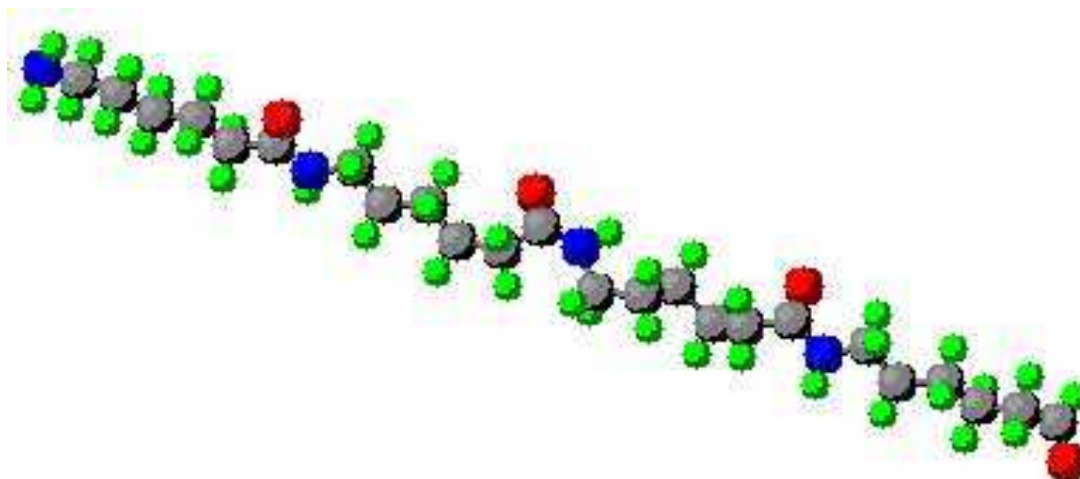
- strukturní vzorec:



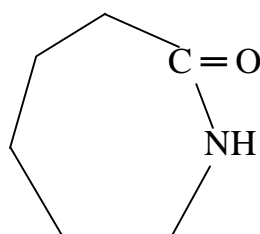
Polyamid 6 (surovinou pro polymeraci je ϵ – kaprolaktam)



- kuličkový model:



ϵ – kaprolaktam



- kuličkový model:

